

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-95435

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-252177

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月17日

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 信雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性着色組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明のポジ型感光性着色組成物は、感度が良好でパターンプロファイルに優れ、カラーフィルター用に好適である。また、酸素遮断膜が不要で現像のラチチュードが改良された現像再現性が良好であり、しかもエッジ部の乱れが少ないシャープな画像を与えることが出来る。更にまた、着色剤の分散性が良好でかつ透過性にも優れ、カラーフィルター用に好適である。

【解決手段】 (1) 水不溶性で、かつアルカリ水溶液可溶性樹脂、(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(3) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び(4) 着色剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性着色組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 水不溶性で、かつアルカリ水溶液可溶性樹脂、(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(3) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び(4) 着色剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性着色組成物。

【請求項2】有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性着色組成物。

【請求項3】(1) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

(3) 有機塩基性化合物、及び(4) 着色剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性着色組成物。

【請求項4】酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項3記載のポジ型感光性着色組成物。

【請求項5】水不溶性で、かつアルカリ水溶液可溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項3及び4記載のポジ型感光性着色組成物。

【請求項6】着色剤が有機顔料であることを特徴とする請求項1～5記載のポジ型感光性着色組成物。

【請求項7】有機顔料の平均粒子サイズが0.01 μ m～0.2 μ mであることを特徴とする請求項6記載のポジ型感光性着色組成物。

【請求項8】透明基板上に、上記請求項1～7のいずれか1項に記載のポジ型感光性着色組成物を塗布、露光、露光後加熱、現像して画像パターンを形成してなることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤を含むポジ型感光性着色組成物、特に液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製するに好適な化学増幅を利用したポジ型感光性着色組成物及びこれを用いて得られるカラーフィルターに関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法および顔料分散法が知られている。

【0003】中でも顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルターを作製する方法である。この方法は、顔料を使用しているために光や熱などに安定であると共にフォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度も十分に大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルターの作製に好適な方法であ

る。

【0004】顔料分散法としては、特開平1-102469号、特開平1-152499号、特開平2-181704号、特開平2-199403号、特開平4-76062号、特開平5-273411号、特開平6-184482号、特開平7-140654号公報に記載されているように、一般的に、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤を用いるネガ型感光性組成物が提案されている。これらはラジカル重合を利用しているため酸素による重合阻害の影響を受けたり、露光のため照射された光が顔料によって遮蔽され系の重合の進行が不十分で、十分な現像ラチチュードが取れず画像再現性に問題があった。

【0005】特開平9-61615号公報には化学増幅系の感光性組成物が記載されているが、これは光酸発生剤から発生した酸触媒によってアルカリ可溶性樹脂を架橋させることによって画像を得るネガ型感光性組成物である。このような化学増幅系のネガ型感光性組成物に顔料を添加すると系の溶解性が低下し、露光部と未露光部の現像性の差が小さくなることが知られており、その結果、現像ラチチュードが狭くなり現像性が劣化する。また、パターンプロファイルは基板側が食い込んだ逆テーパーとなり易く、カラーフィルターとして好ましくない。

【0006】一方、ポジ型感光性着色組成物については、特開平6-35182号、特開平6-194826号、特開平6-194827号、特開平6-194835号、特開平6-230215号公報に記載されているが、これらはノボラック樹脂とキノンジアジドを用いるものであり、これらの化合物に由来する着色などの問題がある。

【0007】また、化学増幅系のポジ型感光性組成物においては、パターンプロファイルが表面側が出張ったいわゆるT-トップに成りやすい。これは露光後現像までの放置時間によって露光部で発生した酸が感光体表面付近で周囲からの塩基性物質により失活することによって起こるものと考えられ、パターンプロファイルを逆テーパーとしカラーフィルターには好ましくない。特開平9-197121号には、酸分解性樹脂と、光酸発生剤と顔料とを含有するポジ型感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルターが記載されている。しかし、この方法によっても上記の問題点は十分に解決されず、実用的に満足されるものではない。

【0008】

【発明が解決しようする課題】本発明は、前記の従来技術の諸欠点を改良するためになされたものでその第1の目的は、高感度で、ポジ型化学増幅系のパターンプロファイルを改良しカラーフィルター用に好適な感光性着色組成物を提供することにある。第2の目的は、酸素遮断膜の不要な現像のラチチュードの広い現像再現性が良好

で、かつエッジ部の乱れが少ないシャープな画像を与えることが出来る感光性着色組成物を提供することにある。第3の目的は、着色剤の分散性が良好で透過性の優れたカラーフィルター用に好適な感光性着色組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的は、下記構成によって達成された。

(1) (1) 水不溶性で、かつアルカリ水溶液可溶性樹脂、(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(3) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び(4) 着色剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性着色組成物。

(2) 有機塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)記載のポジ型感光性着色組成物。

(3) (1) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、(2) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(3) 有機塩基性化合物、及び(4) 着色剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性着色組成物。

(4) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(3)記載のポジ型感光性着色組成物。

(5) 水不溶性で、かつアルカリ水溶液可溶性樹脂を含有することを特徴とする上記(3)及び(4)に記載のポジ型感光性着色組成物。

(6) 着色剤が有機顔料であることを特徴とする上記

(1)～(5)記載のポジ型感光性着色組成物。

(7) 有機顔料の平均粒子サイズが0.01 μ m～0.2 μ mであることを特徴とする上記(6)記載のポジ型感光性着色組成物。

(8) 透明基板上に、上記(1)～(7)のいずれか1項に記載のポジ型感光性着色組成物を塗布、露光、露光後加熱、現像して画像パターンを形成してなることを特徴とするカラーフィルター。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(1) 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂(アルカリ可溶性樹脂)：本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒ

ドロキシスチレンの水酸基に対する一部*o*-アルキル化物(例えば、5～30モル%の*o*-メチル化物、*o*-(1-メトキシ)エチル化物、*o*-(1-エトキシ)エチル化物、*o*-2-テトラヒドロピラニル化物、*o*-(*t*-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくは*o*-アシル化物(例えば、5～30モル%の*o*-アセチル化物、*o*-(*t*-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有アクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。好ましいアルカリ可溶性樹脂は*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*o*-アルキル化、もしくは*o*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系樹脂である。

【0011】本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、着色組成物の全固形分を基準として、10～80重量%、好ましくは20～70重量%である。これより少ないと系全体の溶解性が低下したり、膜性が低下し好ましくなく、またこれより多いと顔料濃度が減少し画像濃度が低下する。

【0012】(2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)：本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、*g*線、*h*線、*i*線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0013】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wenet al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Griello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米

国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., Polymer J., 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V.Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレンニウム塩、C.S.Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T.P.Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987) E.Reichmanis et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985) Q.Q.Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987) B.Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973) D.H.R.Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965) P.M.Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975) M.Rudin et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975) J.W.Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988) S.C.Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985) H.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988) P.M.Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972) S.Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985) E.Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6) F.M.Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988) 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号 米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8) G.Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4) W.J.Mijs et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3) 欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特

許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0014】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S.P.Pappas et al., J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S.Kondo et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y.Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J.V.Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

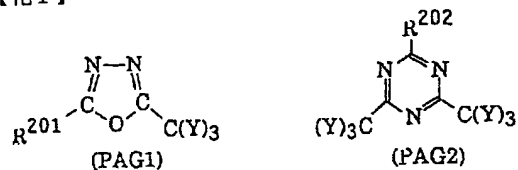
【0015】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A.Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D.H.R.Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0016】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【0017】

【化1】



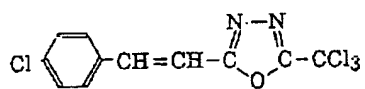
【0018】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

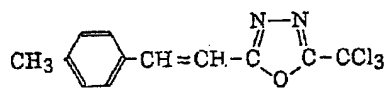
【化2】

【0020】

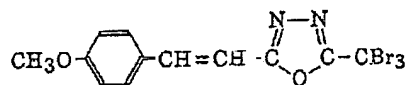
【化3】



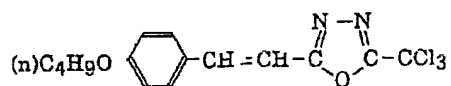
(PAG1-1)



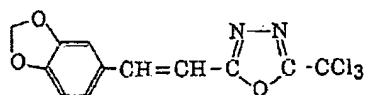
(PAG1-2)



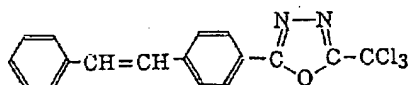
(PAG1-3)



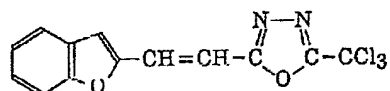
(PAG1-4)



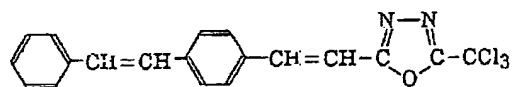
(PAG1-5)



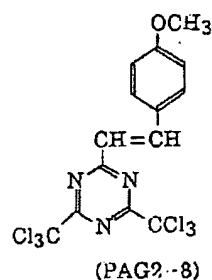
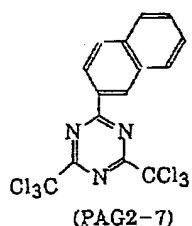
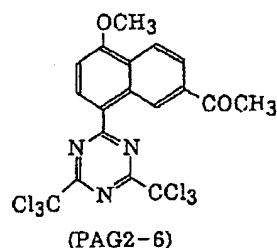
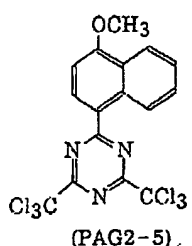
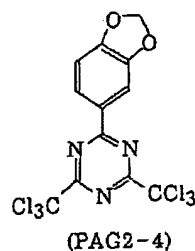
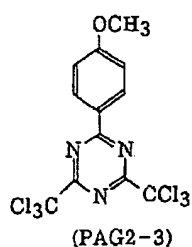
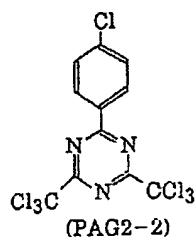
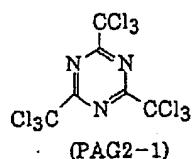
(PAG1-6)



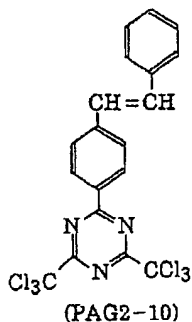
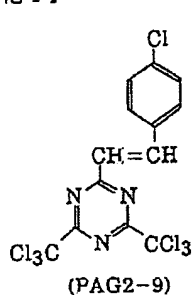
(PAG1-7)



(PAG1-8)

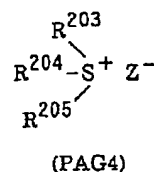
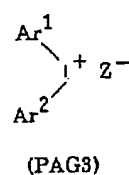


【0021】
【化4】



【0022】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0023】
【化5】



【0024】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0025】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ

基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基である。

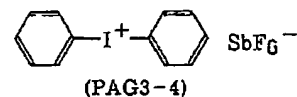
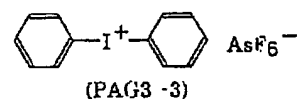
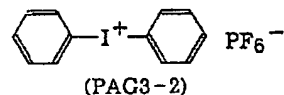
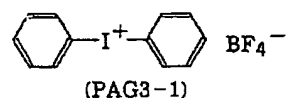
【0026】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0027】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0028】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

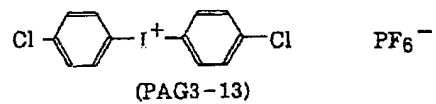
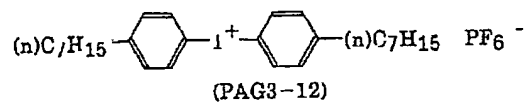
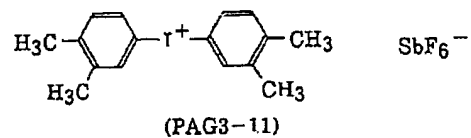
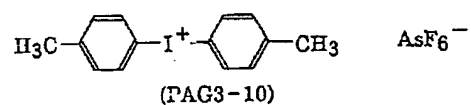
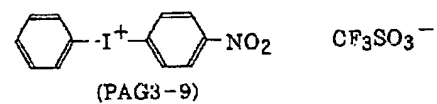
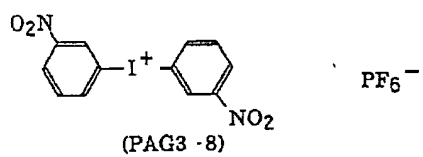
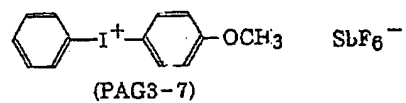
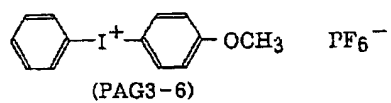
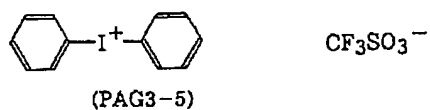
【0029】

【化6】



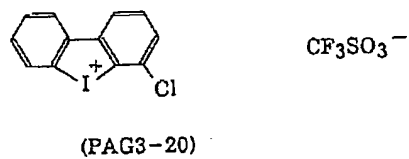
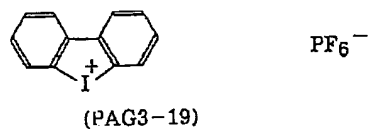
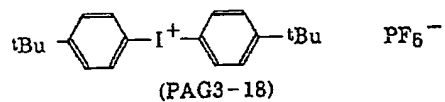
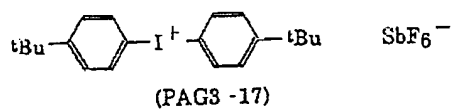
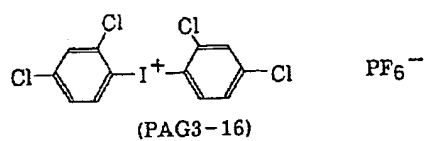
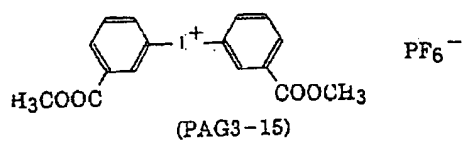
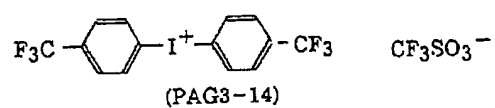
【0030】

【化7】

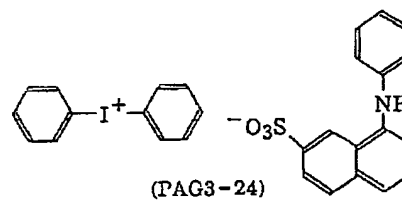
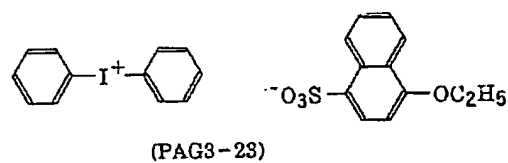
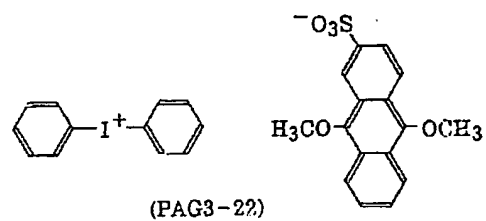
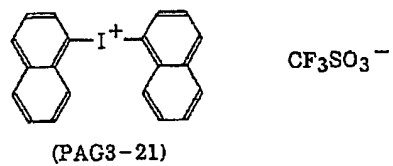


【0031】

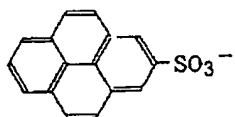
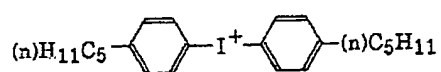
【化8】



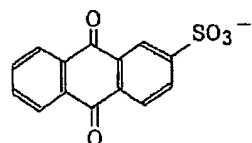
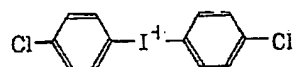
【0032】
 【化9】



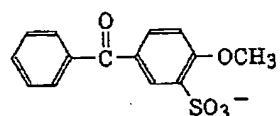
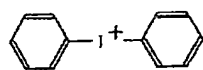
【0033】
 【化10】



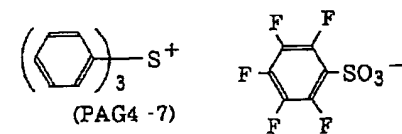
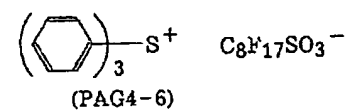
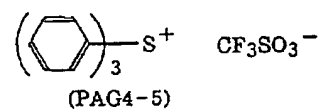
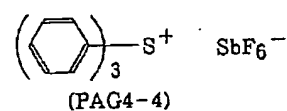
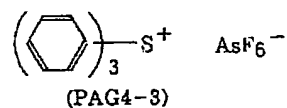
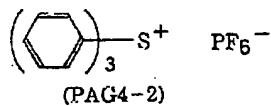
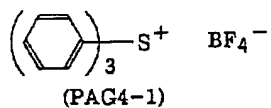
(PAG3-25)



(PAG3-26)



(PAG3-27)

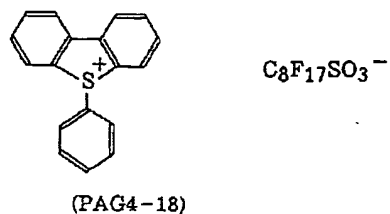
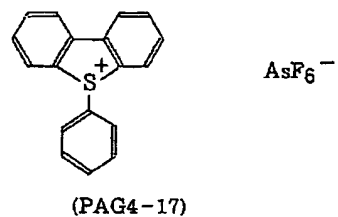
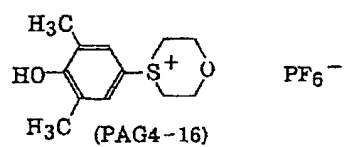
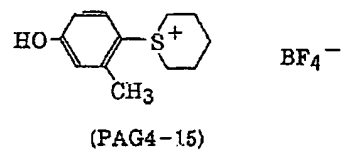
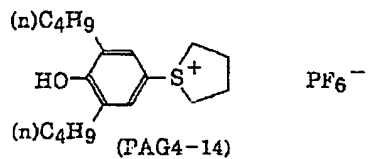
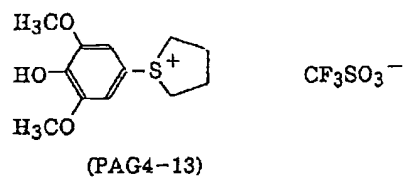
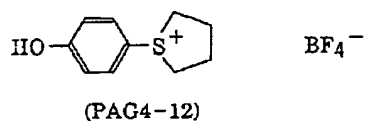
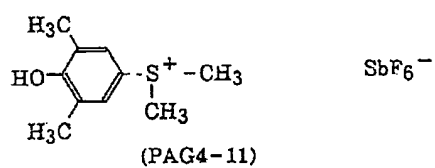
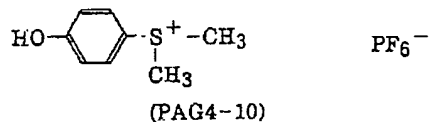
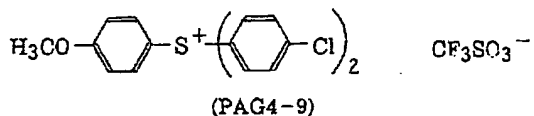
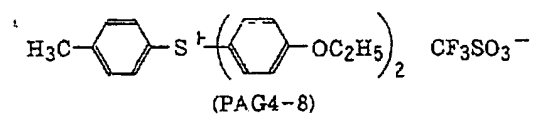


【0034】

【化11】

【0035】

【化12】

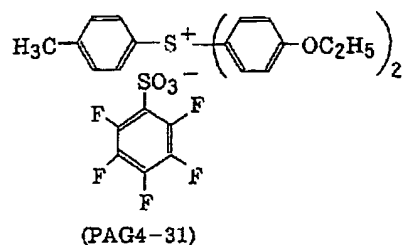
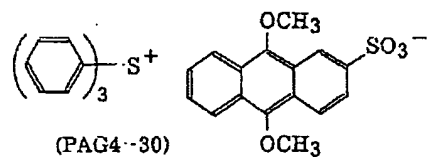
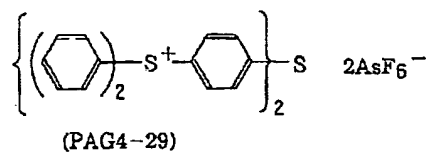
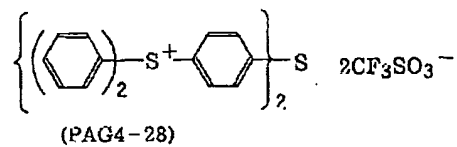
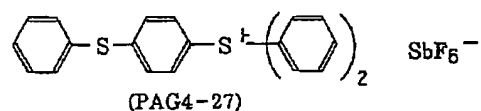
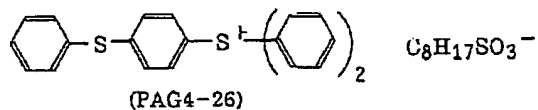
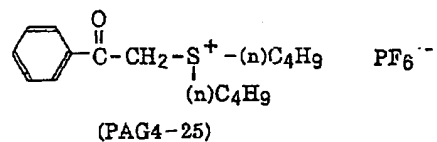
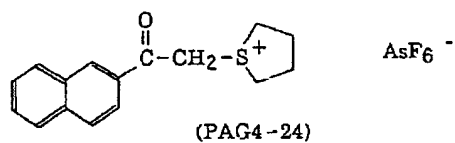
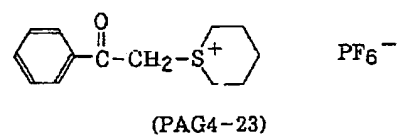
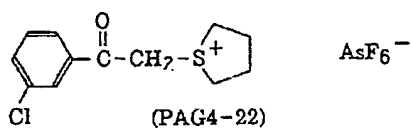
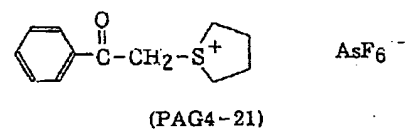
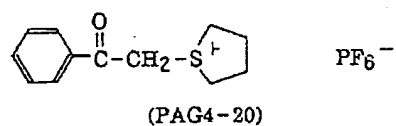
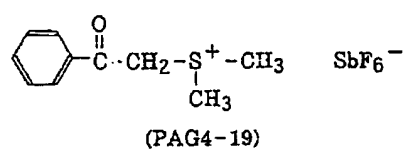


【0036】

【化13】

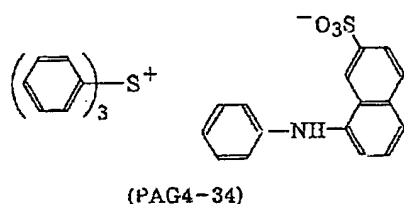
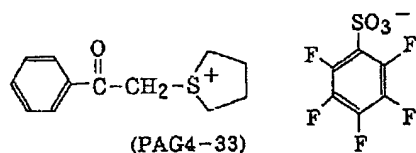
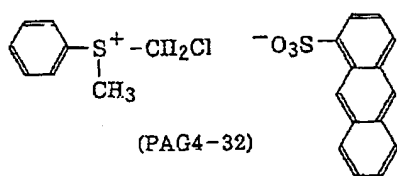
【0037】

【化14】



【0038】
【化15】

【0039】
【化16】

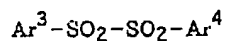


【0040】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

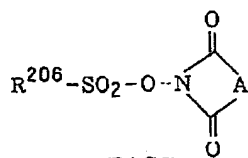
【0041】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0042】

【化17】



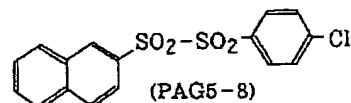
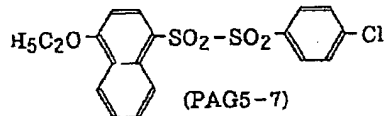
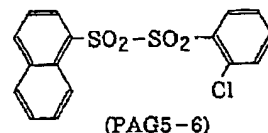
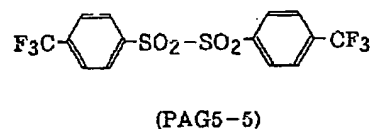
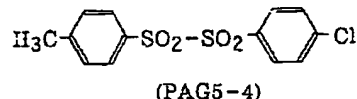
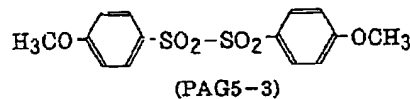
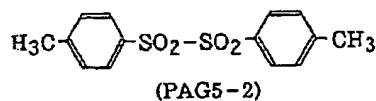
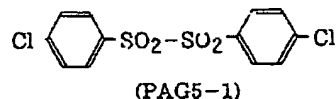
(PAG5)



【0043】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

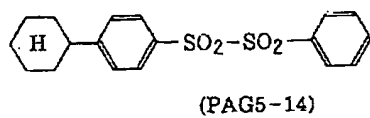
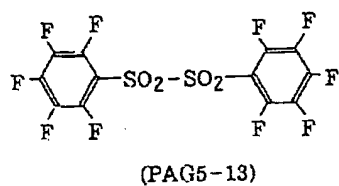
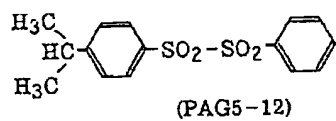
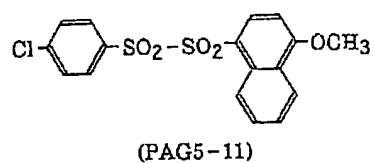
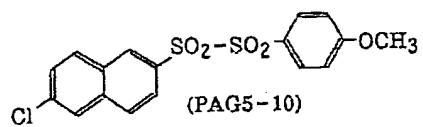
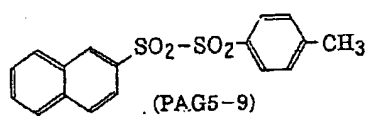
【0044】

【化18】

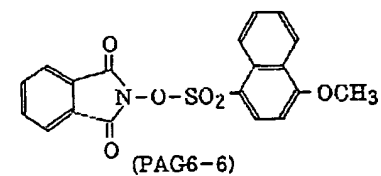
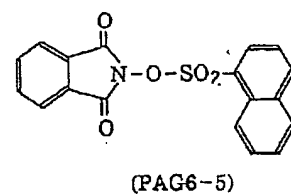
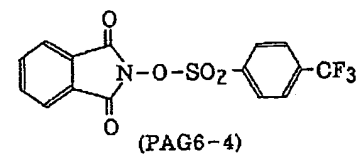
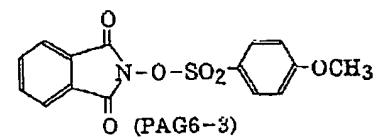
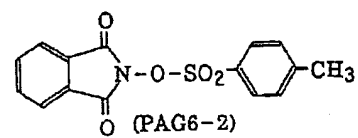
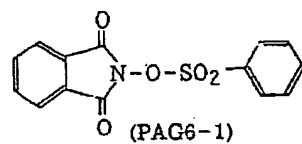


【0045】

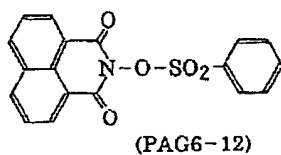
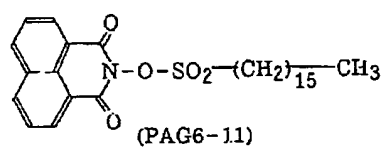
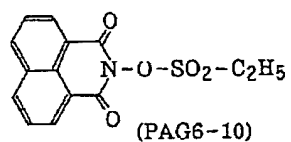
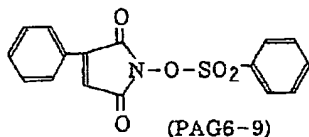
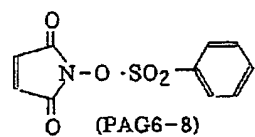
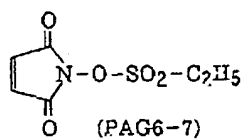
【化19】



【0046】
【化20】

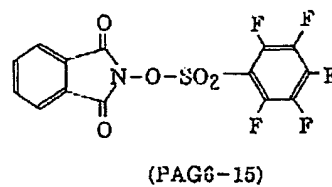
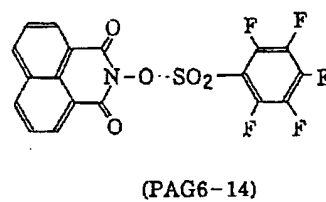
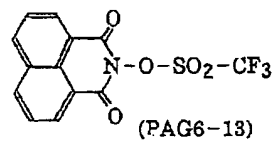


【0047】
【化21】



【0048】

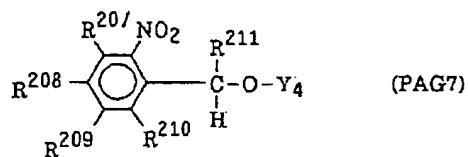
【化22】



【0049】(4) 下記一般式(PAG7)で表される
o-ニトロベンジル型光酸発生剤。

【0050】

【化23】



$R^{20}/\sim R^{210}$: それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~20のアラルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数1~6のパーフロロアルキル基、炭素数5~14のパーフロロアリール基、ニトロ基、シアノ基

R^{211} : 水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~14のアリール基

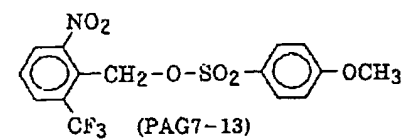
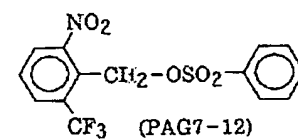
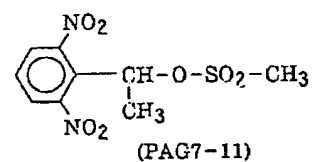
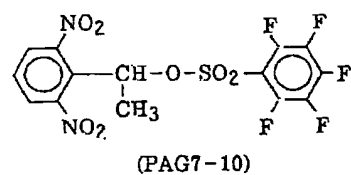
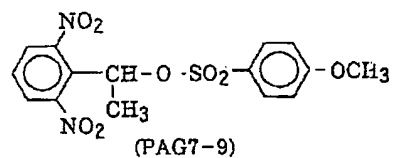
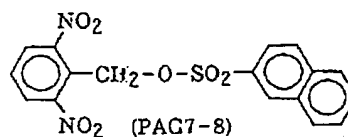
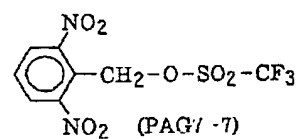
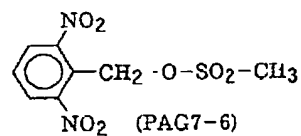
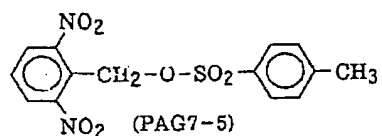
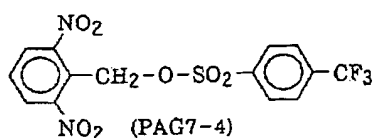
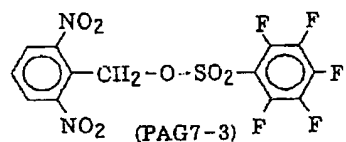
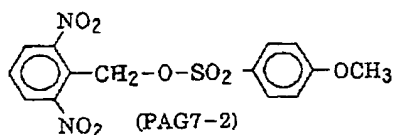
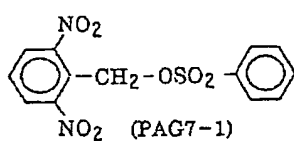
Y_4 : $-\text{SO}_2 \cdot R^{212}$

R^{212} : 炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~14のアリール基、炭素数1~6のアルコキシ基を有する炭素数5~14のアリール基、炭素数6~20のアラルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数1~6のパーフロロアルキル基、水素原子のかわりに炭素数1~6のパーフロロアルキル基、又はフッ素原子を置換基とする炭素数5~14のアリール基

である。

【0051】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【化24】

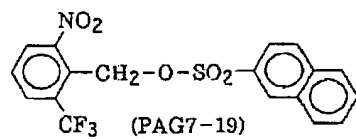
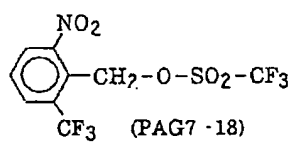
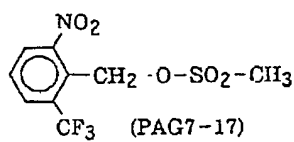
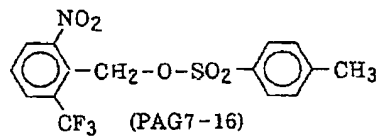
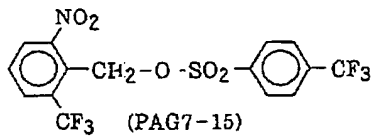
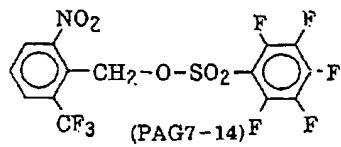


【0052】

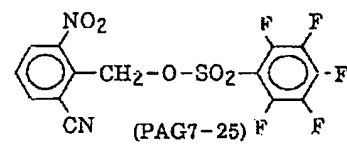
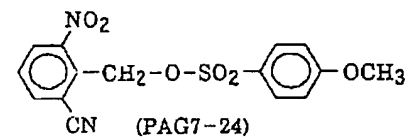
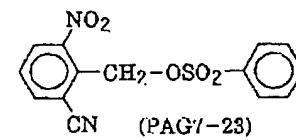
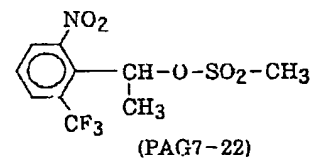
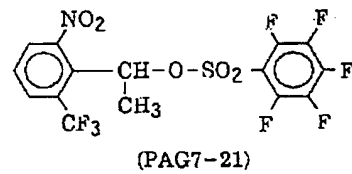
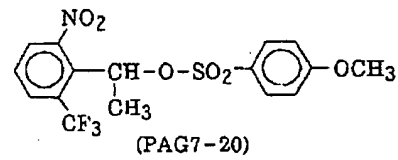
【化25】

【0053】

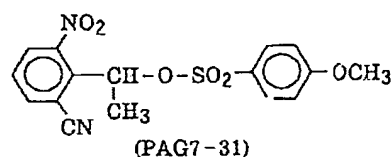
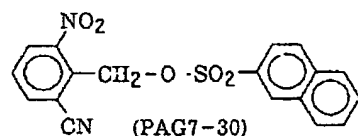
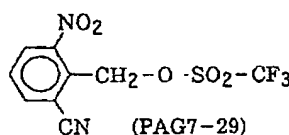
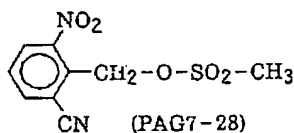
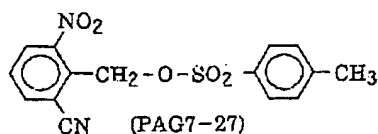
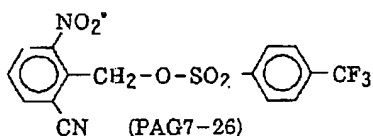
【化26】



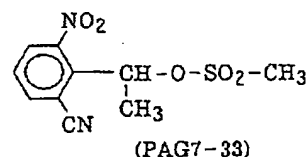
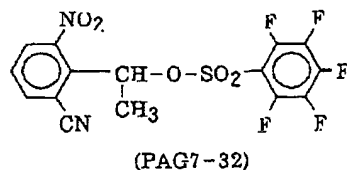
【0054】
【化27】



【0055】
【化28】



【0056】
【化29】



【0057】本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物、o-ニトロベンジル型光酸発生剤であることが好ましい。

【0058】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の固形分全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは

0.1～20重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.01重量%より少ないと解像度が低下し、また添加量が40重量%より多いと膜性が低下したり、耐熱性が劣化し好ましくない。

【0059】(3)酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する分子量3000以下の低分子酸分解溶解阻止化合物（低分子溶解阻止化合物）：本発明に使用される上記低分子溶解阻止化合物は、酸分解性基として(A)第3級アルキルエステル基及び第3級アルキルカーボネート基の中から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物、または(B)アセタール基及びシリルエーテル基の中から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が好ましく、本発明ではこれらの化合物から選択されることが好ましい。各化合物中、酸分解性基はそれぞれその構造中に少なくとも2個存在し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物を使用するのが有利である。

【0060】低分子溶解阻止化合物は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリへの溶解性を抑制し、露光を受けると発生する酸により酸分解性基が脱保護され、逆に樹脂のアルカリへの溶解性を促進する作用を有する。特開昭63-27829号及び特開平3-198059号にナフタレン、ビフェニル及びジフェニルシクロアルカンを骨格化合物とする溶解抑制化合物が開示されているが、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が小さく、プロファイル及び解像力の点で不十分である。

【0061】本発明において、好ましい低分子溶解阻止化合物は、1分子中にアルカリ可溶性基を3個以上有する分子量3000以下の単一構造化合物の該アルカリ可溶性基の80%以上を上記の酸分解性基で保護した化合物である。

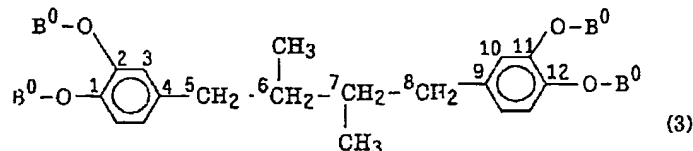
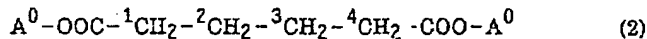
【0062】又、本発明において、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、低分子溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

【0063】なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)で

は結合原子12個である。

【0064】

【化30】



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0065】また、本発明の低分子溶解阻止化合物は、(A)及び(B)共に1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の低分子溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。本発明の低分子溶解阻止化合物の分子量が上記範囲であると高解像力の点で好ましい。

【0066】本発明の好ましい実施態様においては、(A)における酸分解性基は、 $-\text{COO}-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 基で表される。更に好ましくは酸分解性基が $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ で示される構造で化合物に結合している場合である。

【0067】また、(B)における酸分解性基は、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 、又は $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{07})(\text{R}^{08})(\text{R}^{09})$ 基で表される。更に好ましくは酸分解性基が $-\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{07})(\text{R}^{08})(\text{R}^{09})$ 基で示される構造で化合物に結合している場合である。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} は、それぞれ同一でも相異していても良く、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示す。

【0068】 R^{04} 、 R^{05} 、 R^{07} 、 R^{08} 及び R^{09} はそれぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{07} \sim \text{R}^{09}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 、 $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{05}$ 及び $\text{R}^{07} \sim \text{R}^{09}$ の内の2つの基が結合して環を形成していてもよい。 R^0 は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もし

くは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

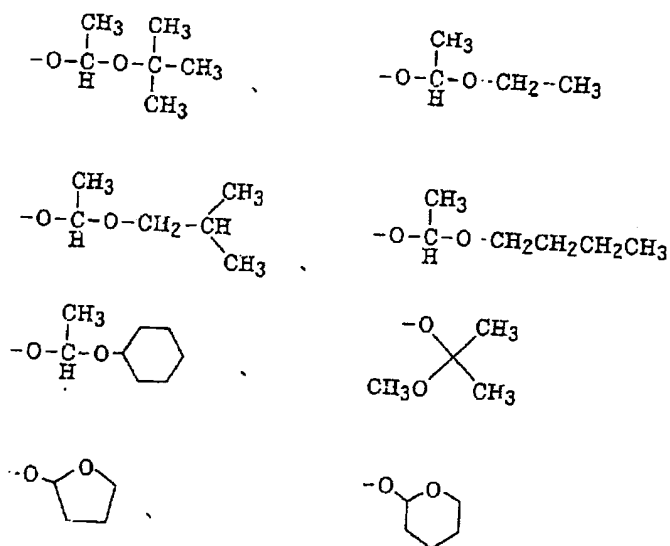
【0069】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。

【0070】また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアルキル基、アルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0071】第3級アルキルエステル基及び第3級アルキルカーボネート基の第3級アルキル基として具体的には、t-ブチル基、t-ペンチル基、t-ヘキシル基、特に好ましくはt-ブチル基があげられる。また、アセタール基としては、

【0072】

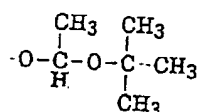
【化31】



【0073】で示される基、特に好ましくは、

【0074】

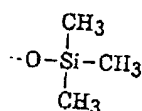
【化32】



【0075】で示される基が挙げられる。更に、シリルエーテル基としては

【0076】

【化33】



【0077】で示される基が挙げられる。

【0078】好ましい低分子溶解阻止化合物は、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の

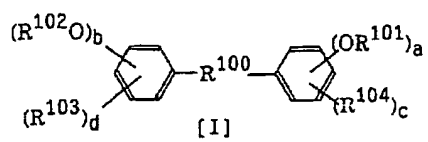
明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-$ 、 $-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0079】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

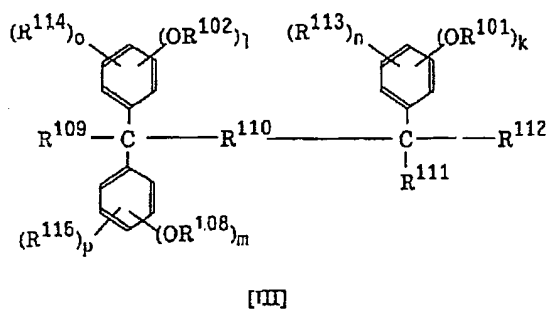
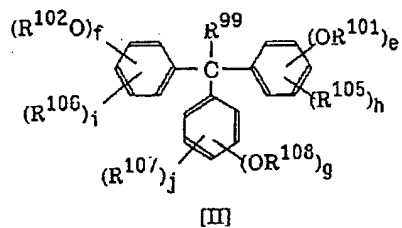
【0080】より具体的には、一般式【I】～【XV】で表される化合物が挙げられる。

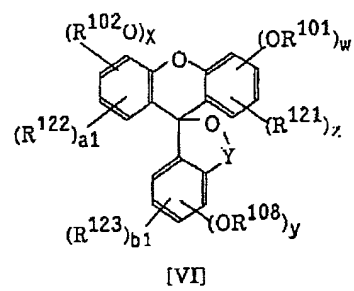
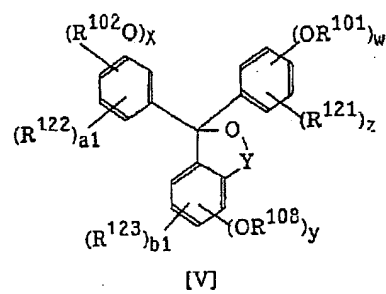
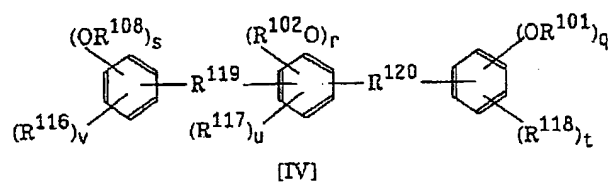
【0081】

【化34】



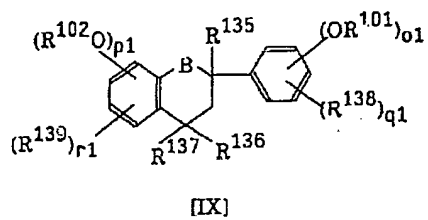
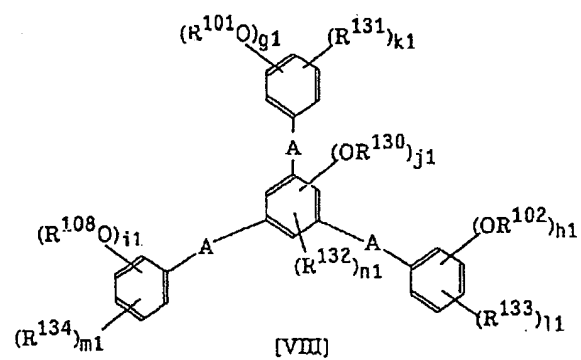
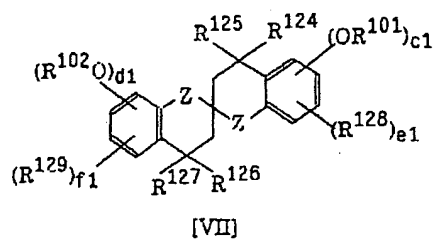
【0082】
【化35】





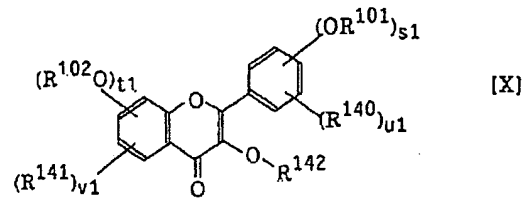
【0083】

【化36】

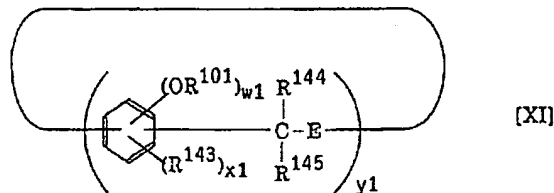


【0084】

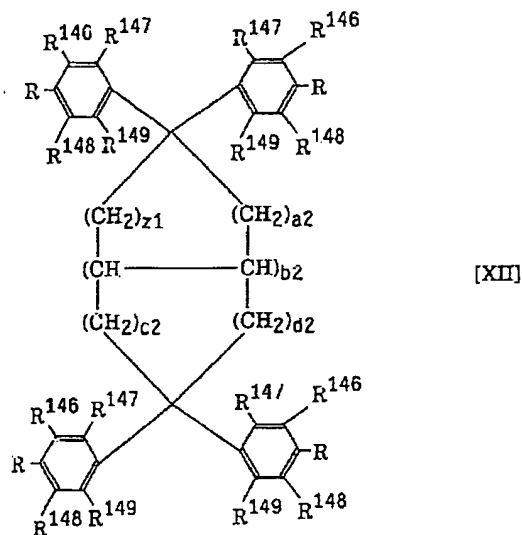
【化37】



[X]



[XI]



[XII]

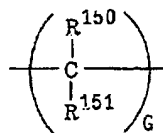
【0085】ここで、

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なっても良く、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0086】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0087】

【化38】



【0088】ここで、 $G=2\sim 6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、

R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

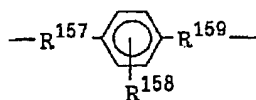
R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})$ (R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0089】

【化39】



【0090】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、-O-、-S-、-CO-、もしくはカルボキシ基、

R¹⁵⁸：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 α -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- α -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

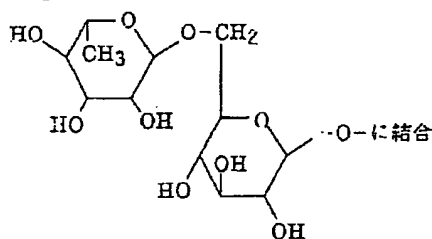
【0091】R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、R¹²⁴~R¹²⁷：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

R¹³⁵~R¹³⁷：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R¹⁴²：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、もしくは

【0092】

【化40】



【0093】R¹⁴⁴、R¹⁴⁵：同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R¹⁴⁶~R¹⁴⁹：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

Y：-CO-、もしくは-SO₂-、

Z、B：単結合、もしくは-O-、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a~z, a1~y1：複数の時、()内の基は同一または異なってもよい、

a~q, s, t, v, g1~i1, k1~m1, o1, q1, s1, u1：0もしくは1~5の整数、

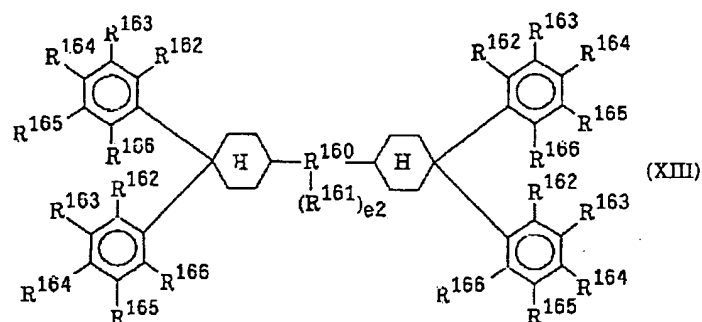
r, u, w, x, y, z, a1~f1, p1, r1, t1, v1~x1：0もしくは1~4の整数、

j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2：0もしくは1~3の整数、z1, a2, c2, d2のうち少なくとも1つは1以上、

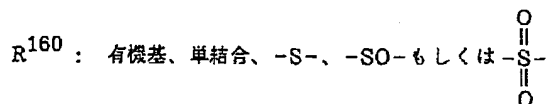
y1：3~8の整数、(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) ≥ 2 、(j1+n1) ≤ 3 、(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) ≤ 4 、但し一般式[V]の場合は(w+z), (x+a1) ≤ 5 、(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) ≤ 5 、を表す。

【0094】

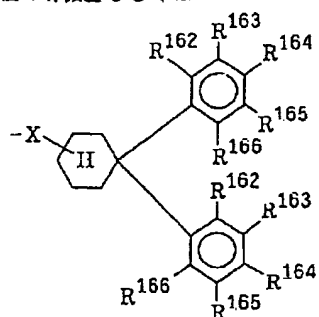
【化41】



ここで、



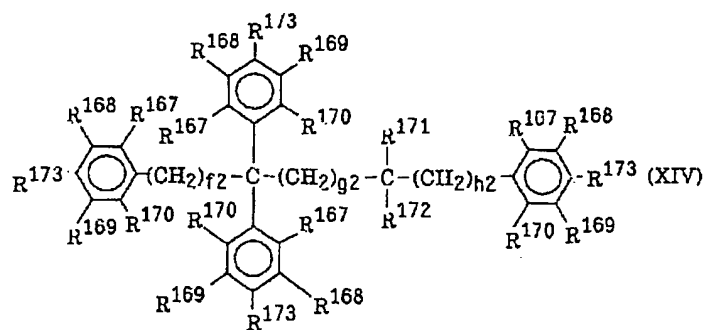
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同-記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X : 2価の有機基、

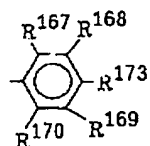
e2 : 0もしくは1、を表わす。



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

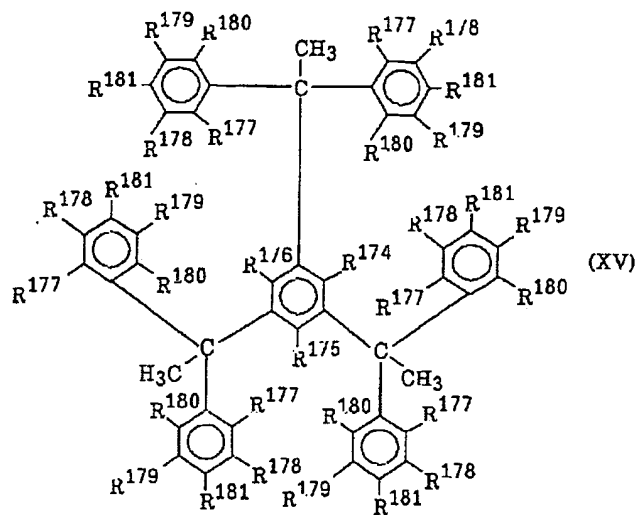
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0096】

【化43】



ここで、

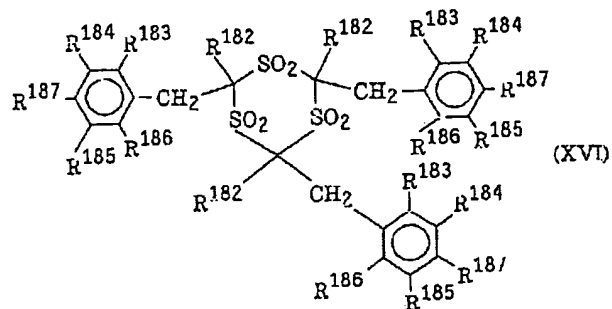
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0097】

【化44】



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

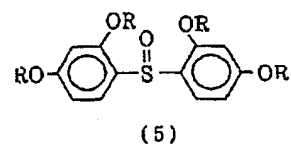
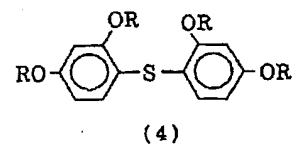
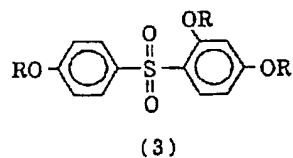
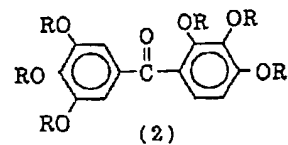
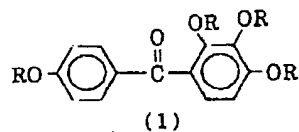
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0098】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

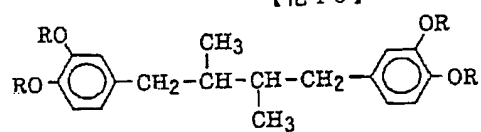
【0099】

【化45】

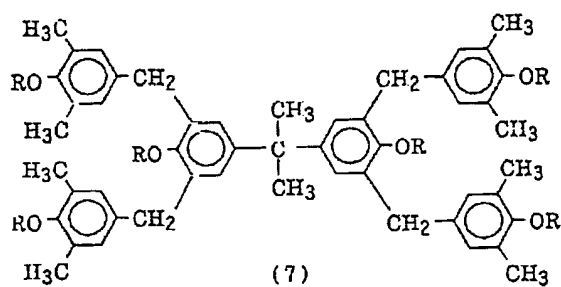


【0100】

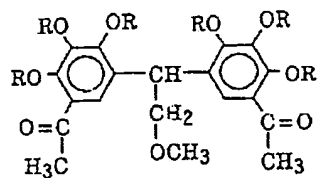
【化46】



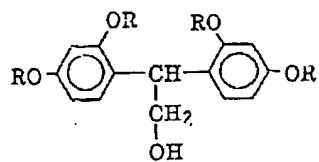
(6)



(7)



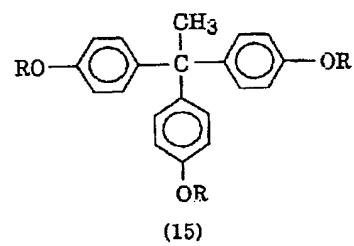
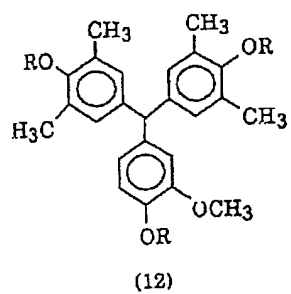
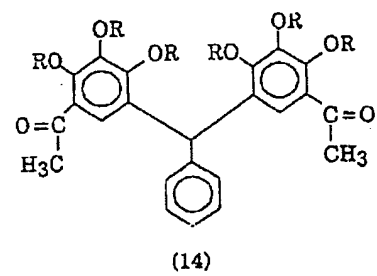
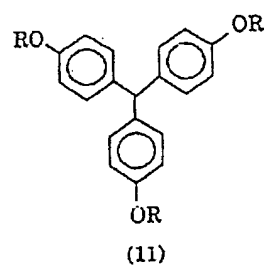
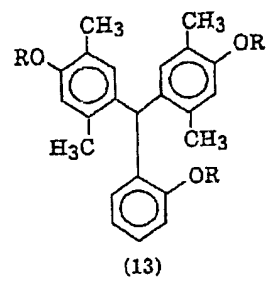
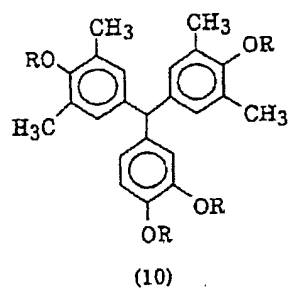
(8)



(9)

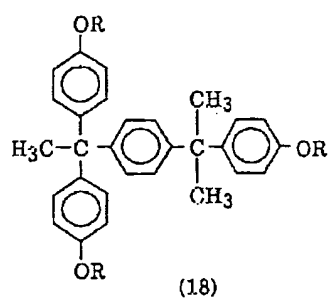
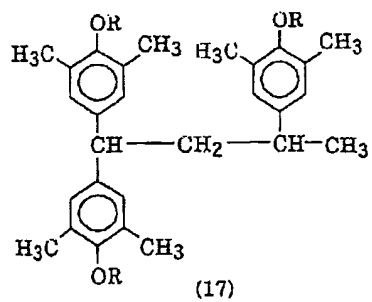
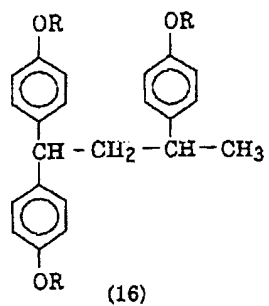
【0101】

【化47】

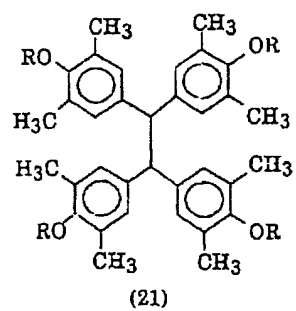
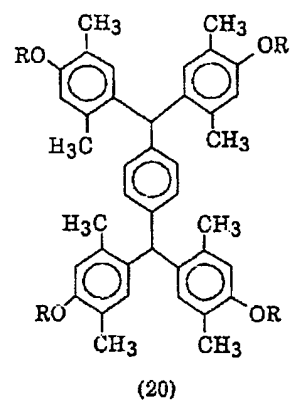
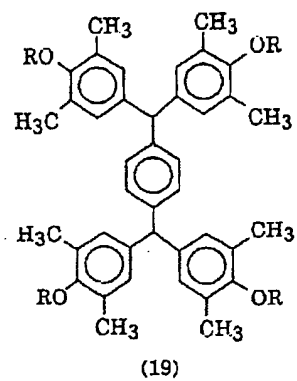


【0102】
【化48】

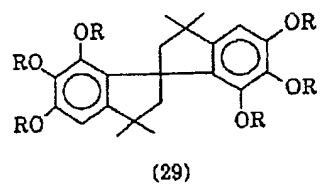
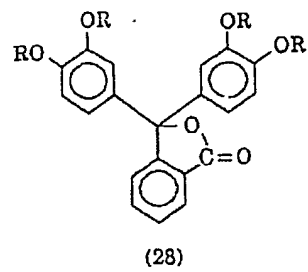
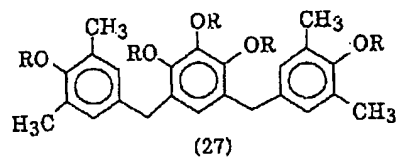
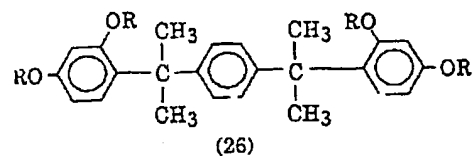
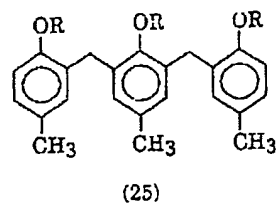
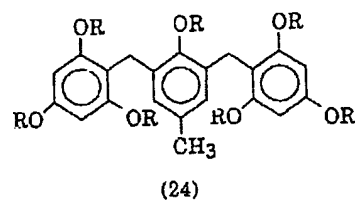
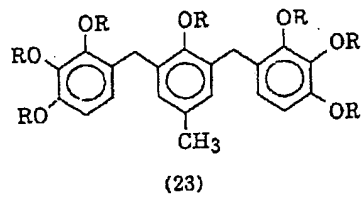
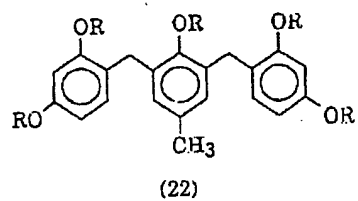
【0103】
【化49】



【0104】
【化50】

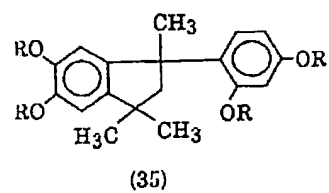
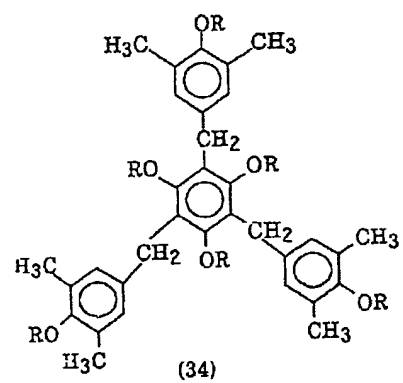
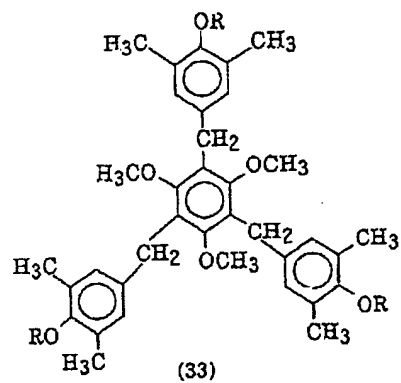
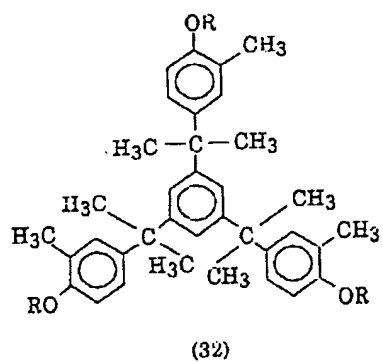
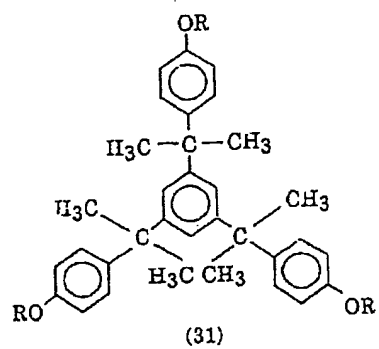
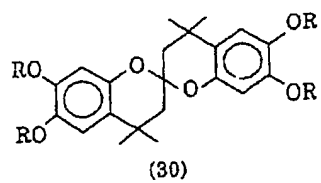


【0105】
【化51】



【0106】
【化52】

【0107】
【化53】

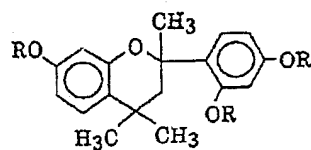


【0108】
【化54】

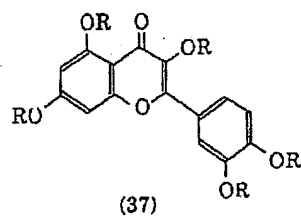
【0109】
【化55】

(36)

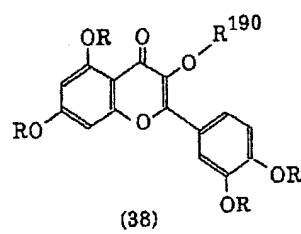
特開平11-95435



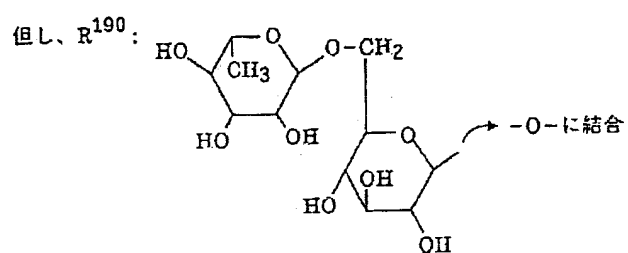
(36)



(37)

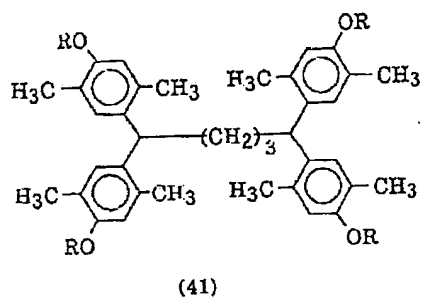
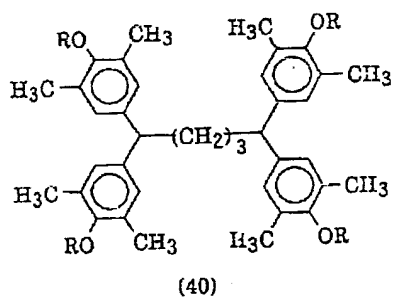
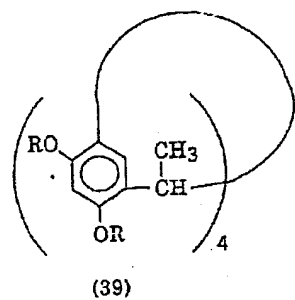


(38)

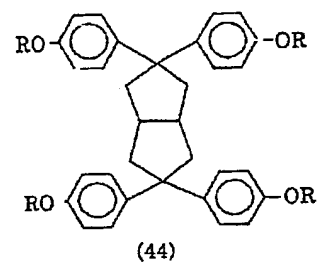
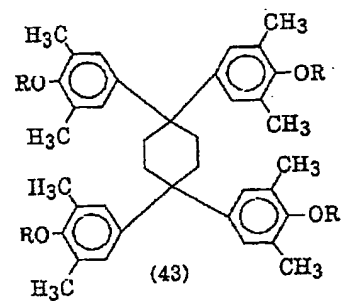
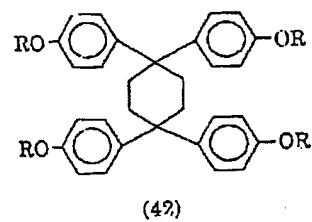


【0110】

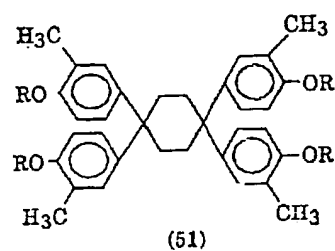
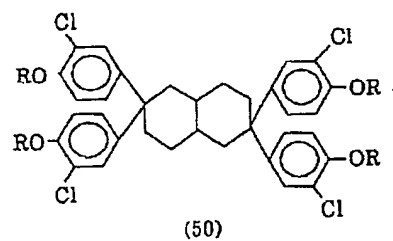
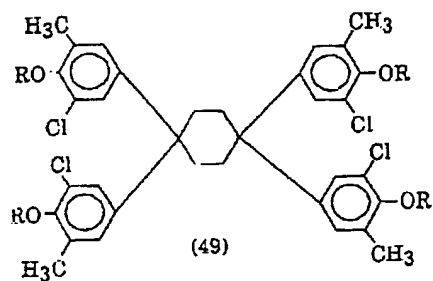
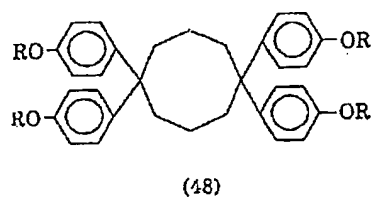
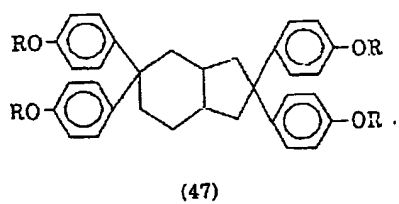
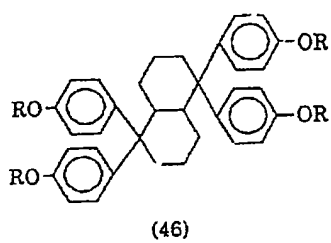
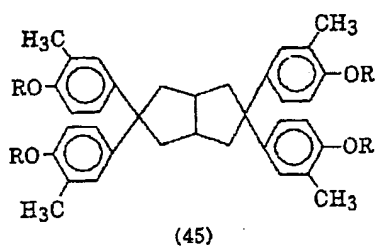
【化56】



【0111】
【化57】

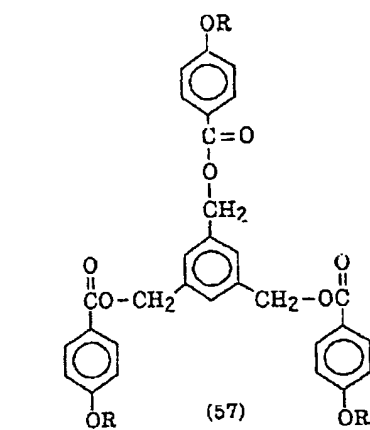
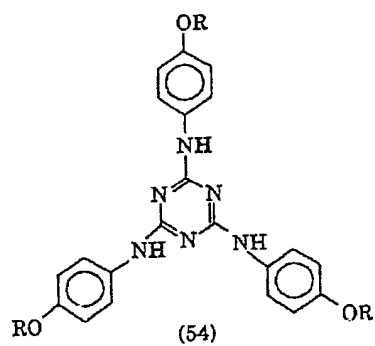
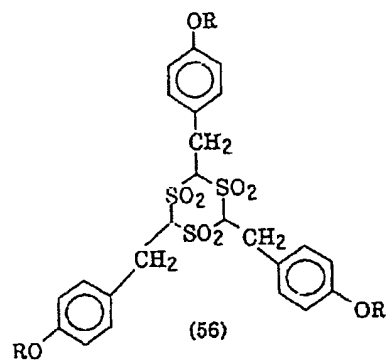
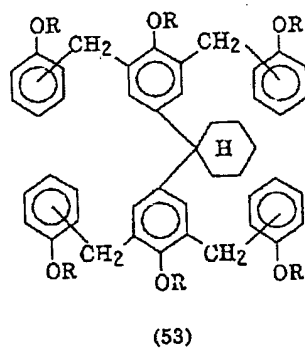
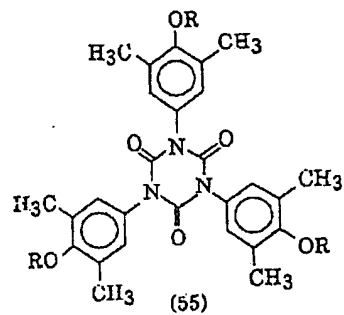
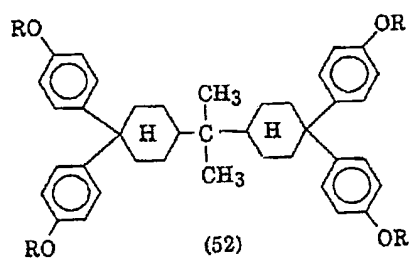


【0112】
【化58】



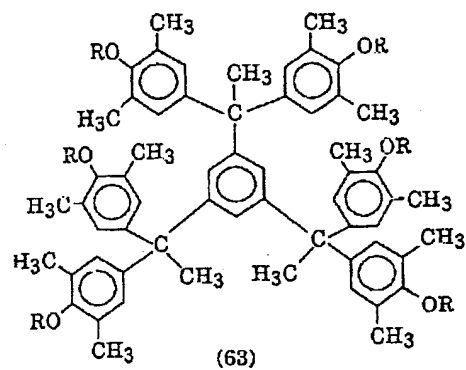
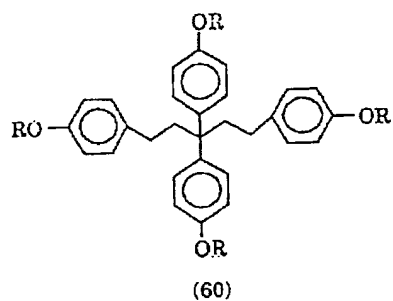
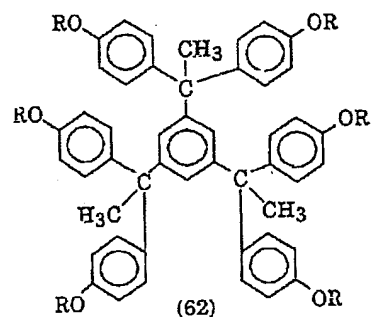
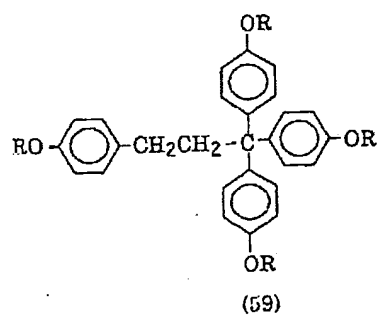
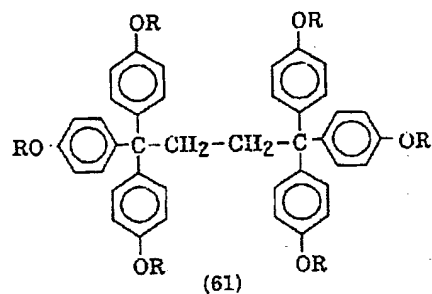
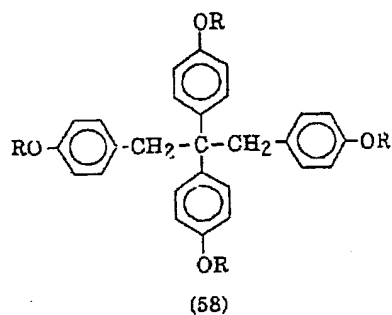
【0113】
【化59】

【0114】
【化60】



【0115】
【化61】

【0116】
【化62】

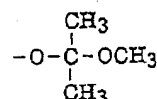
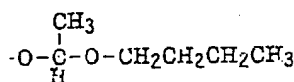
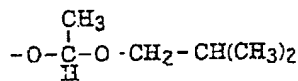
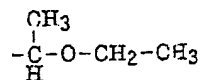
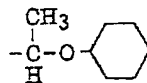
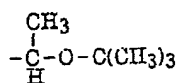


【0117】
【化63】

【0118】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、又は、

【0119】(A)タイプの化合物の場合、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、及び $-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ の中から選ばれる基であり、また、(B)タイプの化合物の場合、

【0120】
【化64】



【0121】の中から選ばれる基である。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

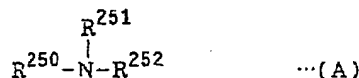
【0122】本発明に用いられる低分子溶解阻止化合物の添加量は、感光性着色組成物の全固形分重量（溶媒を除く）を基準として3～30重量%であり、好ましくは5～25重量%の範囲である。本発明に用いられる低分子溶解阻止化合物の添加量が3重量%より少ないと、系全体の溶解性が低下したり、膜性が低下し、また30重

量%より多いと顔料濃度が減少し、画像濃度が低下し好ましくない。

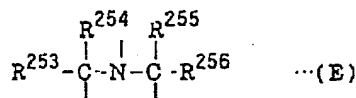
【0123】(4)有機塩基性化合物：本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物としては、含窒素塩基性化合物をあげることができる。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0124】

【化65】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0125】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置

換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアプリン、置換もしくは未置換のイミダゾ

リン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0126】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性着色組成物の固形分(溶媒を除く)に対し、通常、0.01~30重量%、好ましくは0.01~20重量%である。0.01重量%未満では本発明の効果が得られず、30重量%を超えると感度が低下する。

【0127】(5) 着色剤：本発明に供せられる着色剤としては、従来公知の種々の染料、無機顔料または有機

顔料を用いることができる。染料としては、カラーインデックスに記載の分散染料、油溶性染料、直接染料、酸性染料などを用いることができる。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエン化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0128】無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物であり、具体的には鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。本発明では種々の有機顔料を用いることが望ましい。

【0129】有機顔料としては、

C.I.Pigment Yellow 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 185, 191, 193, 194

C.I.Pigment Orange 36, 38, 43, 66, 67, 68, 71

C.I.Pigment Red 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 224, 254, 255, 260

C.I.Pigment Violet 19, 23, 32, 39

C.I.Pigment Blue 1, 2, 15:1, 15:2, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66

C.I.Pigment Green 7, 36, 37

C.I.Pigment Brown 25, 28

C.I.Pigment Black 1, 20, 31, 32

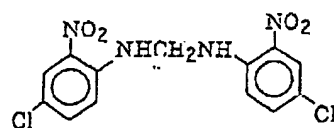
等を挙げることができる。

【0130】好ましい顔料として、以下のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

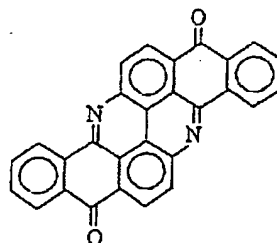
【0131】

【化66】

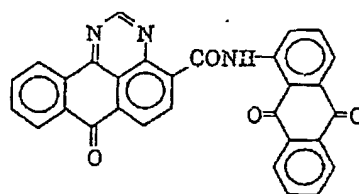
C.I. Pigment Yellow 11



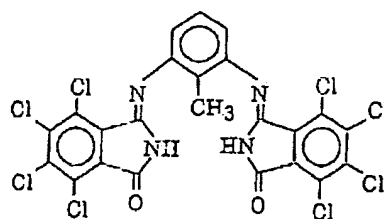
C.I. Pigment Yellow 24



C.I. Pigment Yellow 108



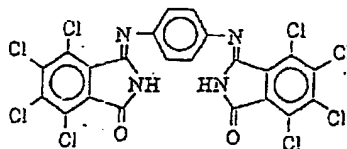
C.I. Pigment Yellow 109



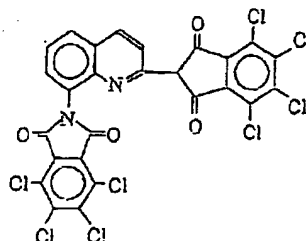
【0132】

【化67】

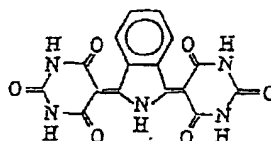
C.I. Pigment Yellow 110



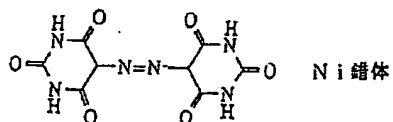
C.I. Pigment Yellow 138



C.I. Pigment Yellow 139

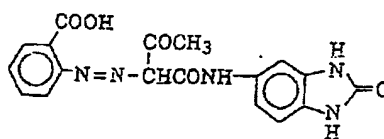


C.I. Pigment Yellow 150



Ni 錯体

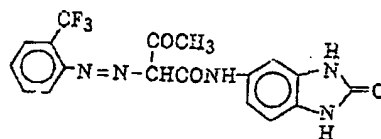
C.I. Pigment Yellow 151



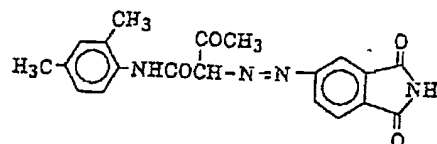
【0133】

【化68】

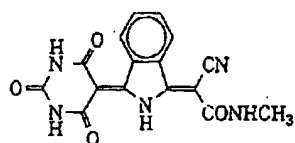
C.I. Pigment Yellow 154



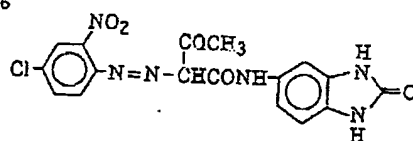
C.I. Pigment Yellow 167



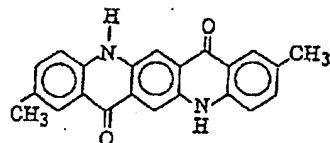
C.I. Pigment Yellow 185



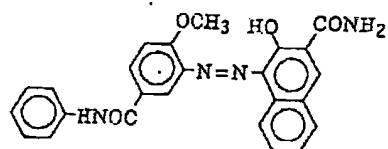
C.I. Pigment Orange 36



C.I. Pigment Red 122



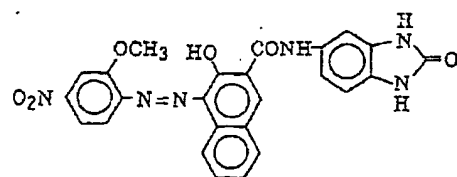
C.I. Pigment Red 150



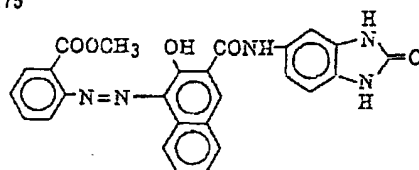
【0134】

【化69】

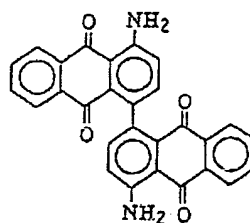
C.I. Pigment Red 171



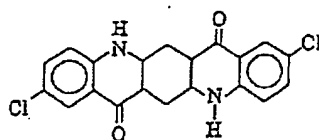
C.I. Pigment Red 175



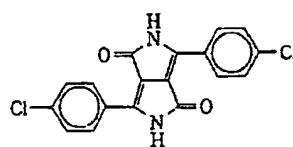
C.I. Pigment Red 177



C.I. Pigment Red 209



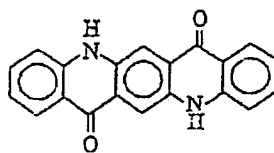
C.I. Pigment Red 254



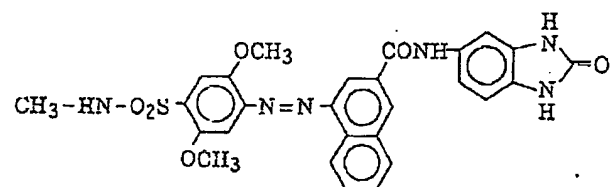
【0135】

【化70】

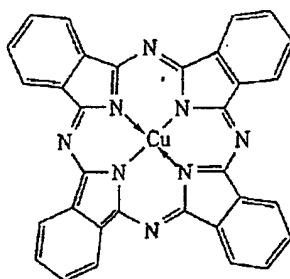
C.I. Pigment Violet 19



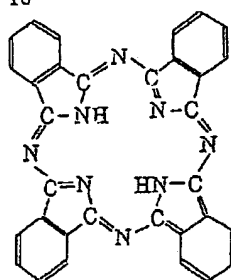
C.I. Pigment Violet 32



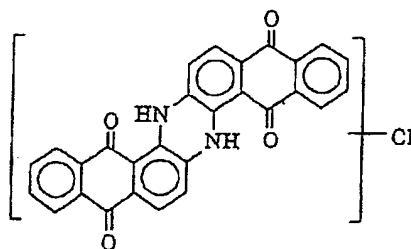
C.I. Pigment Blue 15



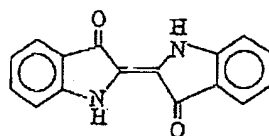
C.I. Pigment Blue 16



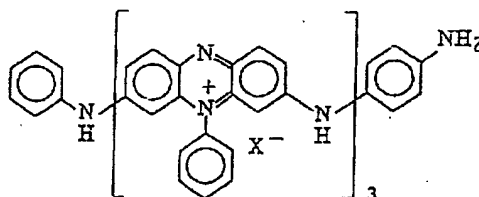
C.I. Pigment Blue 22



C.I. Pigment Blue 66



C.I. Pigment Black 1



X:銅クロム酸体

【0137】これら顔料は合成後、種々の方法で乾燥を経て供給される。通常は水媒体から乾燥させて粉末体として供給されるが、水が乾燥するには大きな蒸発潜熱を必要とするため、乾燥して粉末とさせるには大きな熱エネルギーを与える。そのため、顔料は一次粒子が集合した凝集体（二次粒子）を形成しているのが普通である。

【0138】この様な凝集体を形成している顔料を微粒子に分散するのは容易ではない。そのため顔料をあらかじめ種々の樹脂で処理しておくことが好ましい。処理の方法としては、フラッシング処理やニーダー、エクストルーダー、ボールミル、2本又は3本ロールミル等による混練方法がある。このうち、フラッシング処理や2本又は3本ロールミルによる混練法が微粒子化に好適である。

【0139】フラッシング処理は通常、顔料の水分散液と水と混和しない溶媒に溶解した樹脂溶液を混合し、水媒体中から有機媒体中に顔料を抽出し、顔料を樹脂で処理する方法である。この方法によれば、顔料の乾燥を経ることがないので、顔料の凝集を防ぐことができ、分散が容易となる。2本又は3本ロールミルによる混練では、顔料と樹脂又は樹脂の溶液を混合した後、高いシア（せん断力）をかけながら、顔料と樹脂を混練することによって、顔料表面に樹脂をコーティングすることによって、顔料を処理する方法である。

【0140】又、本発明においては、あらかじめ本発明で用いられる前記の樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂等で処理した加工顔料も都合良く用いることができる。本発明に用いられる樹脂や、上記の種類の樹脂で処理された加工顔料の形態としては、樹脂と顔料が均一に分散している粉末、ペースト状、ペレット状、ペースト状が好ましい。また、樹脂がゲル化した不均一な塊状のものは好ましくない。

【0141】これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いる。具体例を以下に示す。赤の顔料としては、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独または、それらの少なくとも一種とジスアゾ系黄色顔料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられる。さらに、アントラキノン系顔料とペリレン系顔料またはジケトピロロピロール系顔料との混合、さらには上記の黄色顔料との混合が用いられる。例えばアントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド177、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド155が、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド254が挙げられ、色再現性の点でC. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグ

メントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー109との混合が良好であった。赤色顔料と黄色顔料の重量比は、100:5から100:100が良好であった。100:4以下では400nmから500nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100:51以上では主波長が短波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100:10より100:60の範囲が最適であった。

【0142】緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料単独又は、ジスアゾ系黄色顔料またはイソインドリン系黄色顔料との混合が用いられ例えばC. I. ピグメントグリーン7、36、37とC. I. ピグメントイエロー83またはC. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー109との混合が良好であった。緑顔料と黄色顔料の重量比は、100:5より100:40が良好であった。100:4以下では400nmから450nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。また100:41以上では主波長が長波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100:5より100:20の範囲が最適であった。このように、赤や緑の顔料には黄色の顔料が併用して用いられる。黄色の顔料の分散性が悪いと十分に透明性のあるカラーフィルターが得られない。

【0143】青の顔料としては、フタロシアニン系顔料単独又は、ジオキサジン系紫色顔料との混合が用いられ、例えばC. I. ピグメントブルー15:3またはC. I. ピグメントブルー15:6とC. I. ピグメントバイオレット23との混合が良好であった。青色顔料と紫色顔料の重量比は、100:5より100:50が良好であった。100:4以下では400nmから420nmの光透過率を抑えることが出来ず色純度を上げることが出来なかった。100:51以上では主波長が長波長よりになりNTSC目標色相からのずれが大きくなった。特に100:5より100:20の範囲が最適であった。

【0144】更に前記の顔料をアクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー及びエチルセルロース樹脂等に微分散させた粉末状加工顔料を用いることにより分散性及び分散安定性の良好な顔料含有感光樹脂を得た。

【0145】又、各色の顔料の感光性着色組成物の全固形分中の顔料濃度は、5重量%~70重量%である。5重量%未満では、色濃度がわずカラーフィルターとして向かず、70重量%を超えると、感度が低下したり膜性が劣化する等の問題が生じる。好ましくは20重量%から60重量%である。顔料分散法で作製されたカラーフ

ィルターにおいては、顔料の粒子サイズが大きいと、透過率の低下や、消偏作用のため表示コントラスト比が著しく劣化する。また、顔料を分散した感光性着色組成物は経時によって凝集を起こし、透過率やコントラスト比が初期に比べ低下する。また、塗布性などにも問題を発生させる。近年、カラーフィルターの高精細化が要求されており、益々高透過率化および高コントラスト化が望まれている。顔料粒子サイズとしては、可視光の波長以下であることが、透明性およびコントラストを満足する上で必要である。本発明では平均粒径0.01~0.2 μm とするのが好ましい。

【0146】(6) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂：本発明における感光性着色組成物において用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-\text{A}^0$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す(R^0 、 $\text{R}^{01}\sim\text{R}^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0147】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0148】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-\text{OH}$ もしくは $-\text{COOH}$ 、好ましくは $-\text{R}^0-\text{COOH}$ もしくは $-\text{Ar}-\text{OH}$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、前述のアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0149】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアシル置換ポリ(ヒドロキシスチレ

ン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

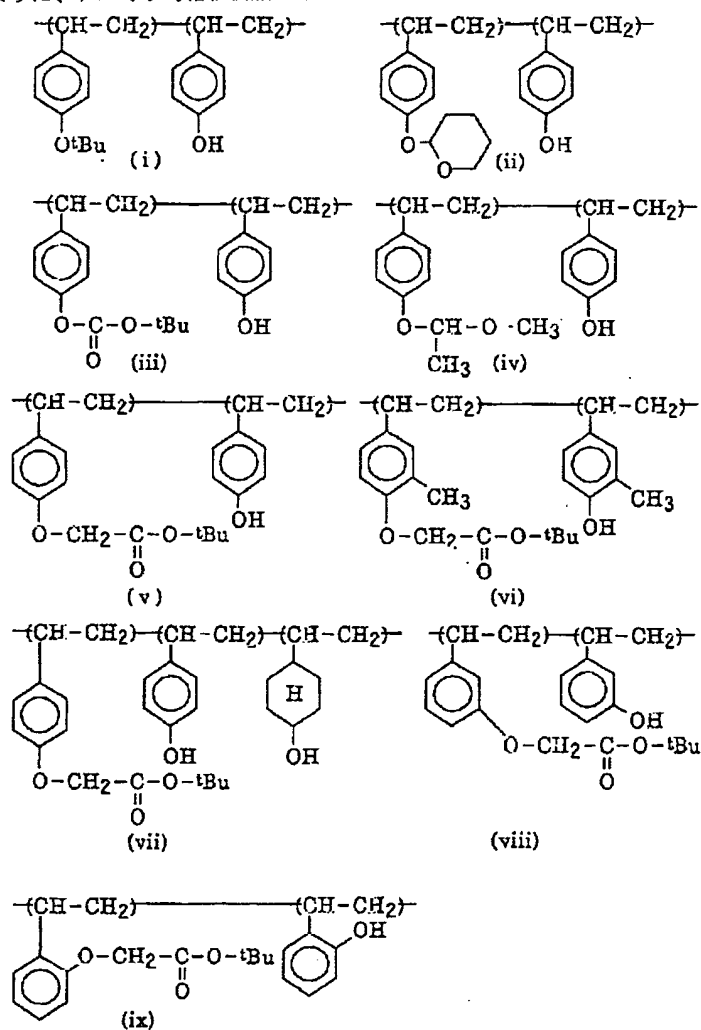
【0150】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸

で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0151】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

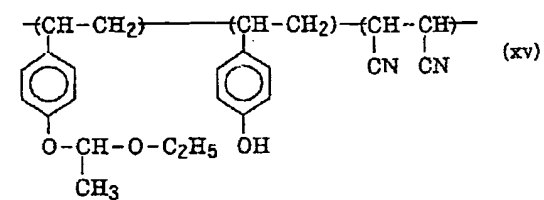
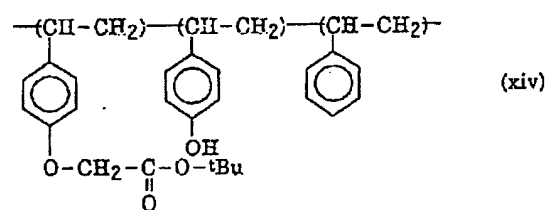
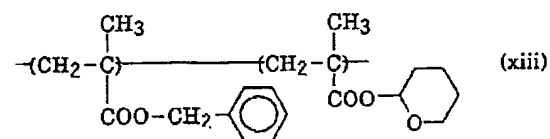
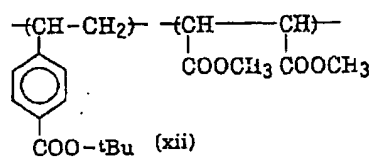
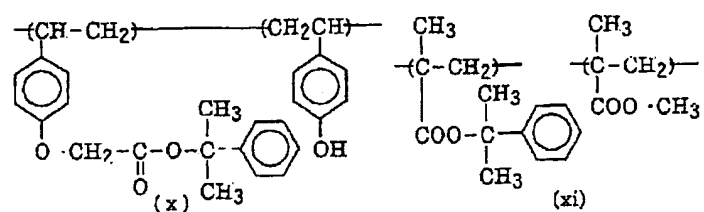
【0152】

【化72】



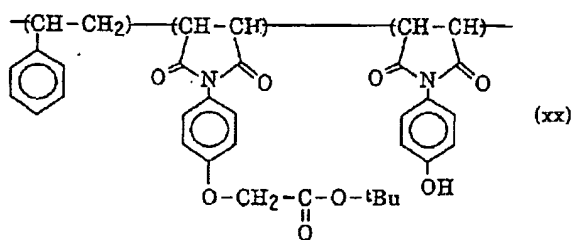
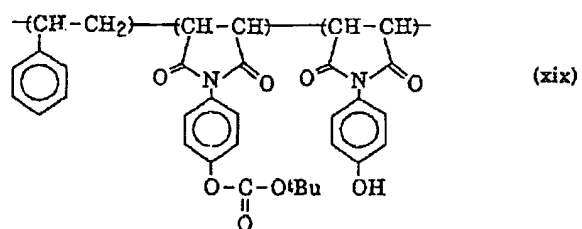
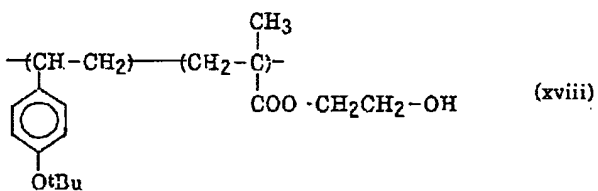
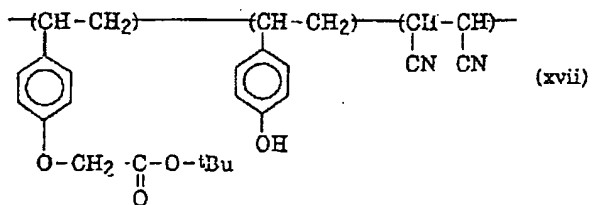
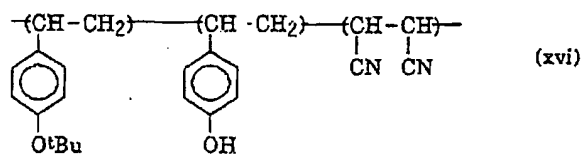
【0153】

【化73】



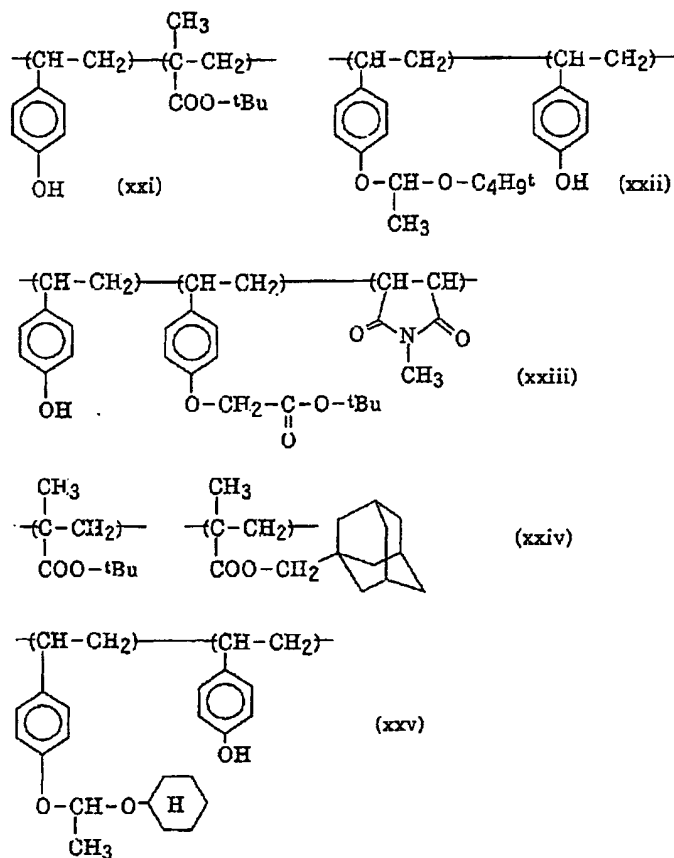
【0154】

【化74】



【0155】

【化75】



【0156】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.40、更に好ましくは0.05~0.30である。 $B/(B+S) > 0.5$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。上記酸分解性基を含有する樹脂の重量平均分子量としては、3000~200000が好ましく、より好ましくは8000~70000である。この範囲では未露光部の膜減りが起こりにくく、露光部の溶解性が良好である。上記酸分解性基を含有する樹脂の組成物中の含有量としては、固形分換算で、10~90重量%が好ましく、より好ましくは20~70重量%である。

【0157】(7)本発明に使用し得るその他の成分：本発明の感光性着色組成物には必要に応じて、更に可塑剤、界面活性剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0158】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくと

も2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0159】このフェノール化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0160】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0161】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,

4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0162】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性着色組成物を i または g 線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、 p , p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、 p , p' -テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、 N -アセチル- p -ニトロアニリン、 p -ニトロアニリン、 N -アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノリン、2-エチルアントラキノリン、2-tert-ブチルアントラキノリン、2-ベンズアンスラキノリン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノリン、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメチルカルボニルマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、感光性着色組成物膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0163】本発明の感光性着色組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロ

ヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、 N , N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0164】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0165】本発明の感光性着色組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウ

ム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0166】本発明による感光性着色組成物を用いたカ

〔顔料分散液の作製〕

顔料分散液R

E F K A-47 (E F K A社製 顔料分散剤)	2部
C.I.Pigment Red 177	20部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	80部

をディスパーで攪拌し均一の分散液にした後、直径0.5mmジルコニアビーズを用いてダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で分散し、遠心透過式粒度分布測定器CAPA-700（堀場製作所製）で粒子サイ

顔料分散液Y

E F K A-46 (E F K A社製 顔料分散剤)	2.5部
C.I.Pigment Yellow 139	20部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50部
シクロヘキサノン	29.5部

同様に平均粒子サイズは0.07 μ m

顔料分散液G

E F K A-452 (E F K A社製 顔料分散剤)	3部
C.I.Pigment Green 36	20部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50部
シクロヘキサノン	27部

顔料の平均粒子サイズ0.10 μ m

顔料分散液B

E F K A-47 (E F K A社製 顔料分散剤)	3部
C.I.Pigment Blue 15:6	17部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50部
シクロヘキサノン	30部

顔料の平均粒子サイズ0.06 μ m

【0168】実施例1~21

上記顔料分散液と下記表-1記載の本発明の化合物を用いて本発明の感光性着色組成物を調製した。溶剤はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いた。固形分濃度はいずれも20wt%。この組成物を、カラーフィルター用のガラス基板に塗布し、100℃で2分間乾燥させた。次にパターン付きマスクを通して、de

ラーフィルターは、透明基板上に本発明の感光性着色組成物を塗布、露光後加熱及び現像して画像パターンを形成することで作製する。露光光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、Deep UV水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザーランプ等、露光波長150~400nmのものがあげられる。

【0167】

【実施例】次に本発明を実施例によって、更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

ズを測定したところ、平均粒子サイズは0.08 μ mであった。以下同様に、下記組成の黄、緑、青色の顔料分散液を作製した。

epUVランプで露光した。露光後、110℃60秒加熱し、2wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に浸漬し現像した。続いて各サンプルの感度の2倍量の露光量で全面露光し、150℃で3分間加熱し、サンプルを作製した。

【0169】

【表1】

表-1 感光性着色組成物の組成

実施例	A 顔料分散液	B アルカリ 可溶性樹脂	C 酸発生 剤	D 溶解阻 止剤	E 酸分解 性樹脂	F 塩基性 化合物
1	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部	B-2 2.0 部	C-1 0.05 部	D-1 0.50 部		F-1 0.01 部
2	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部	B-2 2.0 部	C-2 0.05 部	D-2 0.50 部		F-2 0.01 部
3	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部	B-2 2.0 部	C-3 0.05 部	D-3 0.50 部		F-3 0.01 部
4	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部	F-1 0.01 部
5	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部	F-3 0.01 部
6	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部	F-3 0.01 部
7	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部	F-3 0.01 部
8	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部	B-2 2.0 部	C-1 0.05 部	D-1 0.50 部		F-1 0.01 部
9	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部	B-2 2.0 部	C-2 0.05 部	D-2 0.50 部		F-2 0.01 部
10	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部	B-2 2.0 部	C-3 0.05 部	D-3 0.50 部		F-3 0.01 部
11	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部	F-1 0.01 部
12	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部	F-3 0.01 部
13	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部	F-3 0.01 部
14	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部	F-3 0.01 部
15	分散液 B10 部	B-2 2.0 部	C-1 0.05 部	D-1 0.50 部		F-1 0.01 部

【0170】

【表2】

表-1 (つづき)

実施例	A 顔料分散液	B アルカリ 可溶性樹脂	C 酸発生 剤	D 溶解阻 止剤	E 酸分解 性樹脂	F 塩基性 化合物
16	分散液 B10 部	B-2 2.0 部	C-2 0.05 部	D-2 0.50 部		F-2 0.01 部
17	分散液 B10 部	B-2 2.0 部	C-3 0.05 部	D-3 0.50 部		F-3 0.01 部
18	分散液 B10 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部	F-1 0.003 部
19	分散液 B10 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部	F-3 0.01 部
20	分散液 B10 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部	F-3 0.01 部
21	分散液 B10 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部	F-3 0.01 部

【0171】比較例1～12

上記顔料分散液と下記表-2記載の化合物を用いて比較

用の感光性着色組成物を調製し、実施例1～21と同様にサンプルを作製した。

【0172】

【表3】

比較例1～12

表-2 感光性着色組成物の組成

比較例	A 顔料分散液	B アルカリ 可溶性樹脂	C 酸発生 剤	D 溶解阻 止剤	E 酸分解 性樹脂
1	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部
2	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部
3	分散液 Y3.0 部 分散液 R7.0 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部
4	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部
5	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部
6	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部
7	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部
8	分散液 Y4.0 部 分散液 G6.0 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部

【0173】

【表4】

表-2 (つづき)

比較例	A 顔料分散液	B アルカリ 可溶性樹脂	C 酸発生 剤	D 溶解阻 止剤	E 酸分解 性樹脂
9	分散液 B10 部		C-1 0.05 部		E-1 2.0 部
10	分散液 B10 部		C-2 0.05 部		E-3 2.0 部
11	分散液 B10 部		C-2 0.06 部	D-1 0.50 部	E-4 2.0 部
12	分散液 B10 部		PAG C-2 0.06 部	D-2 0.50 部	E-5 2.0 部

【0174】〔評価〕上記実施例1～21のサンプルに
対して下記表-3記載の評価を行った。結果を表-3に
示す。

【0175】

【表5】

表-3 実施例の評価結果

実施例	感度	現像ラチチュード	エッジプロファイル	透過率
1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3	○	○	○	○
4	○	○	○	○
5	○	○	○	○
6	○	○	○	○
7	○	○	○	○
8	○	○	○	○
9	○	○	○	○
10	○	○	○	○
11	○	○	○	○
12	○	○	○	○
13	○	○	○	○
14	○	○	○	○
15	○	○	○	○
16	○	○	○	○
17	○	○	○	○
18	○	○	○	○
19	○	○	○	○
20	○	○	○	○
21	○	○	○	○

【0176】また、比較例1～12のサンプルに対して
下記表-4記載の評価を行った。結果を表-4に示す。

【0177】
【表6】

表-4 比較例の評価結果

比較例	感度	現像ラチチュード	エッジプロファイル	透過率
1	○	○	×	○
2	○	○	×	×
3	○	○	△	○
4	○	○	△	○
5	○	○	×	○
6	○	○	×	×
7	○	○	△	○
8	○	○	△	○
9	○	○	×	○
10	○	○	×	×
11	○	○	△	○
12	○	○	△	○

【0178】〔評価法と判定基準〕

感度：20 μ のラインとスペースが1：1に再現するの

に必要な露光量が

- 100mj/cm²未満
 × 100mj/cm²以上

現像ラチチュード:

- 線幅変化の割合が±5%以内である現像時間の中
 が30秒以上
 × 線幅変化の割合が±5%以内である現像時間の中
 が30秒未満

エッジプロファイル:

- ラインのテーパ角(基板に対する側壁角)が6
 0度以下
 △ ラインのテーパ角が90~60度
 × ラインのテーパ角が90度以上で逆テーパ

透過率: 得られた画像において

赤色: 580nmで透過率が10%以下であるとき、62
 0nmの透過率が80%以上である場合を○(良好)、8
 0%未満の場合を×(不良)とした。

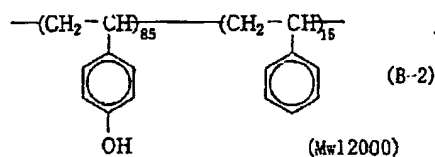
緑、青色: 緑、青の最大透過率±50nmで透過率が10
 %以下であるとき、最大透過率が80%以上である場合
 を○(良好)、80%未満の場合を×(不良)とした。
 また、上記実施例及び比較例で使用した化合物は次の通
 りである。

【0179】

【化76】

実施例及び比較例に用いた化合物

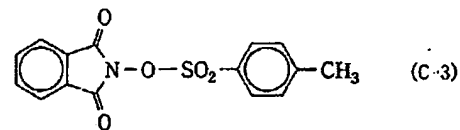
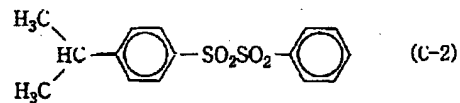
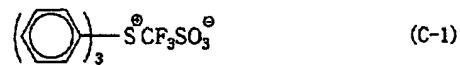
アルカリ可溶性樹脂



【0180】

【化77】

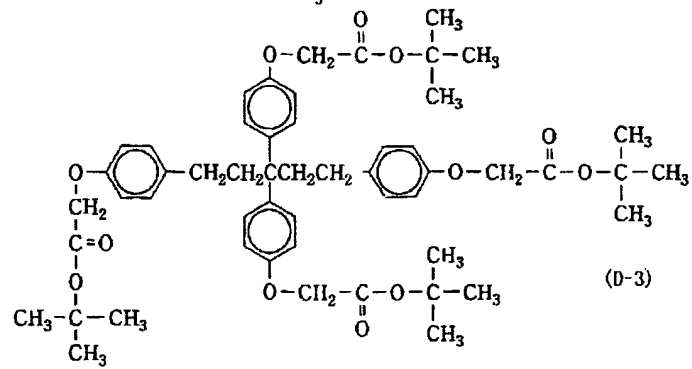
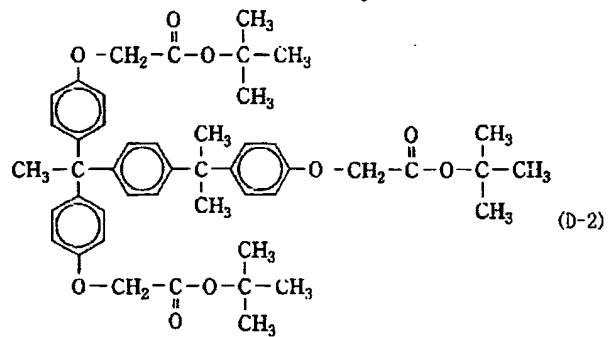
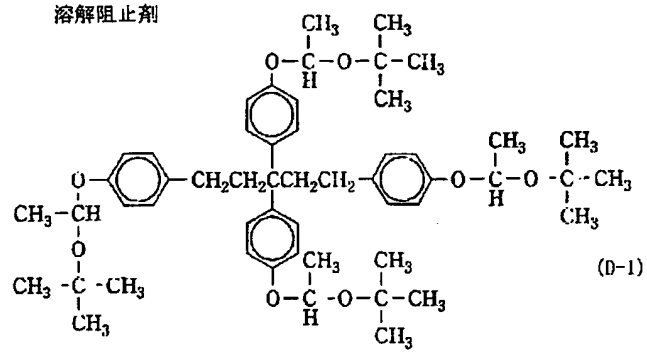
酸発生剤



【0181】

【化78】

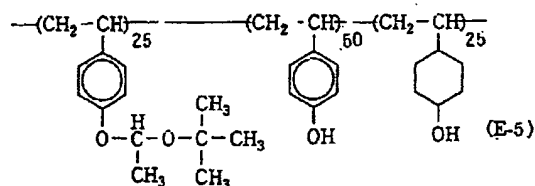
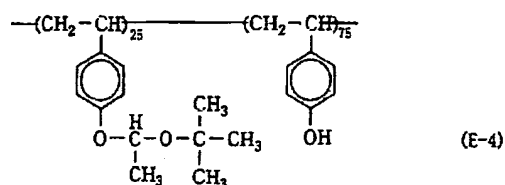
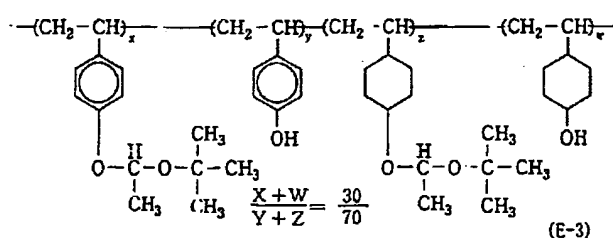
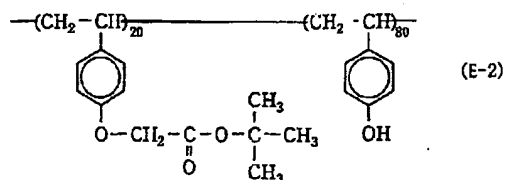
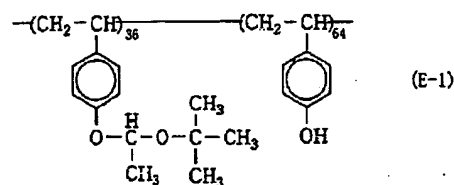
溶解阻止剤



【0182】

【化79】

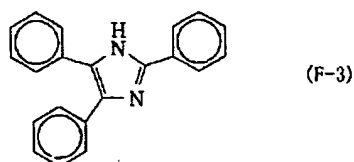
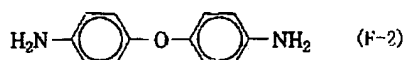
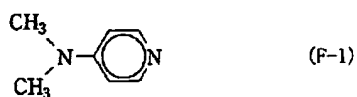
酸分解性基含有樹脂



【0183】

【化80】

塩基性化合物



【0184】上記樹脂(E-1)～(E-5)の各々の重量平均分子量は、

(E-1): 28000

(E-2): 23000

(E-3): 22000

(E-4): 30000

(E-5): 24000

である。

【0185】実施例22

実施例3、10、17の各々R、G、B感光性着色組成物を実施例1と同様の方法で順次塗布、露光、現像してパターンニングしてカラーフィルターを作製した。透過率の高いカラーフィルターが得られた。

【0186】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性着色組成物は、高感度でパターンプロファイルに優れ、カラーフィルター用に好適である。また、酸素遮断膜が不要で現像のラチ

チュードが広く、現像再現性が良好であり、しかもエッジ部の乱れが少ないシャープな画像を与えることが出来

る。更にまた、着色剤の分散性が良好でかつ透過性にも優れ、カラーフィルター用に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/004

識別記号

505

FI

G03F 7/004

505